

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005 年 8 月 25 日 (25.08.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/078829 A1

- (51) 国際特許分類: H01M 4/58, C01B
31/04, H01M 4/02, 10/40
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/001775
- (22) 国際出願日: 2005 年 2 月 7 日 (07.02.2005)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2004-035207 2004 年 2 月 12 日 (12.02.2004) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三菱化学株式会社 (MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION) [JP/JP]; 〒1080014 東京都港区芝五丁目 3 番 8 号 Tokyo (JP).

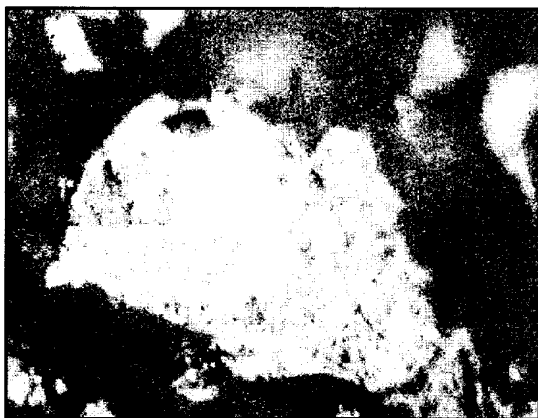
- (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 宇尾野 宏之 (UONO, Hiroyuki) [JP/JP]; 〒3000332 茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目 3 番 1 号 株式会社三菱化学科学技術研究センター内 Ibaraki (JP). 山口 慶太 (YAMAGUCHI, Keita) [JP/JP]; 〒3000332 茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目 3 番 1 号 株式会社三菱化学科学技術研究センター内 Ibaraki (JP). 布施 亨 (FUSE, Tooru) [JP/JP]; 〒3000332 茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目 3 番 1 号 株式会社三菱化学科学技術研究センター内 Ibaraki (JP).
- (74) 代理人: 真田 有 (SANADA, Tamotsu); 〒1800004 東京都武蔵野市吉祥寺本町 1 丁目 1 0 番 3 1 号 吉祥寺広瀬ビル 5 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,

[続葉有]

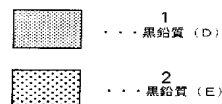
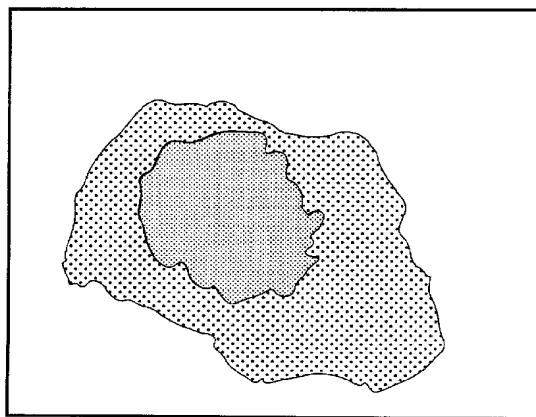
(54) Title: NEGATIVE ELECTRODE MATERIAL FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY, METHOD FOR PRODUCING SAME, NEGATIVE ELECTRODE FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY USING SAME, AND LITHIUM SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: リチウム二次電池用負極材料及びその製造方法、並びにそれを用いたリチウム二次電池用負極及びリチウム二次電池

(a)



(b)



1- GRAPHITE (D)
2-GRAPHITE (E)

(57) Abstract: Disclosed is an excellent graphite negative electrode material for lithium secondary batteries which enables to obtain a lithium secondary battery which has high discharge capacity, high charge/discharge efficiency, and excellent load characteristics when

[続葉有]

WO 2005/078829 A1



DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE,

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

used at a high electrode density and also has small electrode expansion at charging. The graphite negative electrode material contains a graphite composite mixed powder (C) composed of a graphite composite powder (A), wherein a graphite (D) having an aspect ratio of not less than 1.2 and not more than 4.0 and a graphite (E) having an orientation different from that of the graphite (D) are composited, and an artificial graphite powder (B).

(57) 要約: リチウム二次電池用の黒鉛系負極材料であって、高い電極密度で使用した場合に、放電容量が大きく、充放電効率が高く、負荷特性に優れ、且つ、充電時の電極膨張が小さいリチウム二次電池を得ることができる、優れた負極材料を提供する。アスペクト比が1.2以上、4.0以下である黒鉛質(D)及び前記黒鉛質(D)とは配向性の異なる黒鉛質(E)が複合化した黒鉛複合体粉末(A)と、人造黒鉛粉末(B)とからなる黒鉛複合体混合粉末(C)を備える。

明 細 書

リチウム二次電池用負極材料及びその製造方法、並びにそれを用いたリチウム二次電池用負極及びリチウム二次電池

技術分野

[0001] 本発明は、黒鉛複合体混合粉末からなるリチウム二次電池用負極材料及びその製造方法、並びにそれを用いたリチウム二次電池用負極及びリチウム二次電池に関する。具体的には、高い電極密度で使用した場合に、放電容量が大きく、充放電効率が高く、負荷特性に優れ、且つ、充電時の電極膨張が小さいリチウム二次電池を得ることができる、優れた負極材料及びそれを製造する方法、並びにそれを用いたリチウム二次電池用負極及びリチウム二次電池に関する。

背景技術

[0002] 近年、電子機器の小型化に伴い、高容量の二次電池が必要になってきている。特に、ニッケル・カドミウム、ニッケル・水素電池に比べ、よりエネルギー密度の高い非水溶媒系リチウム二次電池が注目されてきている。従来、電池の高容量は広く検討されていたが、電池に要求される性能も高度化してきており、更なる高容量化が必要とされている。

[0003] リチウム二次電池の負極材料として、これまで金属や黒鉛などの粒子状材料が検討されている。特に、電池の更なる高容量化に伴い、より高い電極密度(例えば、 $1.6\text{g}/\text{cm}^3$ 以上)で使える負極材料が望まれている。

[0004] 高容量化に優れた負極材料として黒鉛負極粒子が知られている。しかし、黒鉛負極粒子は、完全な球状ではなく鱗片状などの扁平形状粒子であり、さらに、扁平な粒子内では黒鉛質の結晶面方向が、粒子の扁平形状と平行になっている場合が多い。このような場合に、より高い電極密度にするためにプレス圧を上げていくと、扁平な黒鉛負極粒子が集電体に対して平行に配向し易くなり、電極全体の配向が揃った状態となり、リチウムとの黒鉛層間化合物の生成により電極が膨張し易い。電極が膨張すると、電極活物質の単位体積当たりに充填できる活物質質量が減少し、結果として電池容量が低下するという課題がある。

[0005] こうした課題を解決するために、黒鉛とピッチ等とを混合し、焼成した複合化炭素材料を用いることが検討されている。

特許文献1には、高結晶な鱗片状天然黒鉛やキッシュグラファイトとピッチや樹脂とを混合、粉碎、炭化、黒鉛化し複合化することにより、天然黒鉛の欠点を改善し、初期の充放電効率が高く、サイクル特性に優れ、高容量で塗工性に優れた、黒鉛負極材料を得ることが記載されている。

[0006] また、特許文献2には、配向性の良い黒鉛粉末と軟化点が250〜400℃のメソフェーズピッチとを熔融混合した後、粉碎、分級、焼成、黒鉛化し複合化することにより、黒鉛の高容量特性と、メソフェーズピッチの良好なハンドリング性等の両方の特性を取り入れて、高い電池効率で且つ高嵩密度の負極材料を得ることが記載されている。黒鉛粉末としては、天然黒鉛、人造黒鉛などが用いられているが、アスペクト比などで表わされる黒鉛粒子の形状については特に着目していなかった。

[0007] また、より高い電極密度で使用する場合の別の課題として、黒鉛負極材料が壊れて、電解液との反応性の高い面がより多く露出するために、電解液との反応が大きくなり充放電効率が低下し易くなることが挙げられる。

[0008] さらに、より高い電極密度で使用する場合には、粒子がつぶれ易いために、電極内でのリチウムイオンの通り道である空間が減少し、リチウムイオンの通過性も悪くなり、負荷特性が悪くなる。こうした課題は、粒子が扁平であるほど起こり易い。

[0009] したがって、リチウム二次電池の更なる高容量化においては、活物質の高容量化だけでなく、より高い電極密度で使える負極材料が望まれており、高い電極密度においても、電池充電時の膨張を抑制し、充放電効率を維持し、負荷特性を維持することが強く求められている。

[0010] これに対して、特許文献3には、ピッチと鱗片状天然黒鉛とを熔融混練し、複合化、メカノケミカル処理を施した後、黒鉛化することで、黒鉛質芯材(A)と黒鉛質被覆材(B)からなる複合粒子の外表面に黒鉛質層(C)が存在し、且つ、結晶性の順が(A) > (B) > (C)である球状または楕円体状の複合質黒鉛材料を得ることで、高密度でも不可逆容量の増大や、ハイレート特性、サイクル特性の低下を改善することが記載されている。また、メカノケミカル処理により黒鉛質層(C)を形成することで電解液との

反応性を制御し、且つ、黒鉛質芯材(A)に黒鉛質被覆材(B)を緻密に含有することに依って、高密度でも複合粒子が破壊されず、前記の優れた特性が発現することが記載されている。

[0011] 特許文献1:特開2000-182617号公報

特許文献2:特開2002-373656号公報

特許文献3:特開2003-173778号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0012] 特許文献1に記載の複合化した黒鉛負極材料は、ピッチ等との複合化の原料として高結晶な鱗片状天然黒鉛等を用いている。鱗片状である為に、電極活物質粒子内で黒鉛が電極面と平行な方向に配向し易い上に、活物質粒子自体も扁平になり易いため、電極の活物質層が配向し易く、このため電池充電時の電極厚み方向の膨張を起こし易かった。また、リチウムイオンの通過性も悪く、電池容量、充放電効率、負荷特性が不十分であった。

[0013] また、特許文献2に記載の黒鉛系負極材料は、通常は扁平である黒鉛をメソフェーズで複合化しているが、黒鉛の扁平度には着目しておらず、特許文献1と同様に、結果として複合化粉体及び電極における黒鉛配向が揃い易く、高い電極密度での電極の膨張抑制という点で不十分であった。

[0014] 一方、特許文献3に記載の技術によれば、前記の様な球状で緻密な硬い材料とすることで、特許文献1, 2に記載の技術に比べより高い電極密度での特性が改善されると思われる。

[0015] しかしながら、黒鉛質被覆材(B)と一体化しているが故に、外表面の黒鉛質層(C)の厚さをコントロールすることが困難であり、安定した電池特性を発揮し難いという課題があった。また、球状の緻密な硬い材料のみで構成されているが故に、電極中の負極材の充填率を上げ難く、更に高い電極密度にすることが困難であるという課題があった。加えて、工業的生産の観点からは、製造工程が煩雑でコストが高いという課題があった。

[0016] また、低結晶性の表層(C)が芯材から剥離することなく被覆しており、BET比表面

積は $1\text{m}^2/\text{g}$ 以下が好ましい旨が記載されているが、BET比表面積が小さくなることにより充電時のリチウムの受け入れが悪化し、充電容量が低下するという点で不十分であった。

[0017] 本発明は、上記の課題に鑑みて創案されたものである。即ち、本発明は、リチウム二次電池用の黒鉛系負極材料であって、高い電極密度で使用した場合に、放電容量が大きく、充放電効率がよく、負荷特性に優れ、且つ、充電時の電極膨張が小さいリチウム二次電池を得ることができる、優れた負極材料及びそれを製造する方法、並びにそれを用いたリチウム二次電池用負極及びリチウム二次電池を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0018] 本発明の発明者らは、リチウム二次電池用の黒鉛系負極材料について、鋭意検討を行なった。その結果、所定範囲内のアスペクト比を有する黒鉛質及びそれとは配向性の異なる黒鉛質が複合化した黒鉛複合体粉末と、人造黒鉛粉末とを含有する黒鉛混合粉末を負極材料として用いることで、高い電極密度において、放電容量が大きく、充放電効率がよく、負荷特性に優れ、且つ、充電時の電極膨張が小さい、高性能のリチウム二次電池を安定して効率的に製造できることを見出し、本発明を完成させた。

[0019] 即ち、本発明の要旨は、アスペクト比が1.2以上、4.0以下である黒鉛質(D)及び前記黒鉛質(D)とは配向性の異なる黒鉛質(E)が複合化した黒鉛複合体粉末(A)と、人造黒鉛粉末(B)とからなる黒鉛複合体混合粉末(C)を備えることを特徴とする、リチウム二次電池用負極材料に存する。

[0020] また、本発明の別の要旨は、キノリン不溶分が3重量%以下であるピッチ原料を熱処理して得られた黒鉛結晶前駆体の粉碎物と、アスペクト比が1.2以上、4.0以下であり、タップ密度が $0.7\text{g}/\text{cm}^3$ 以上、 $1.35\text{g}/\text{cm}^3$ 以下である黒鉛質(D)とを混合し、熱処理Aをした後、粉碎し、熱処理Bをすることを特徴とする、リチウム二次電池用負極材料の製造方法に存する。

[0021] また、本発明の別の要旨は、キノリン不溶分が3重量%以下であるピッチ原料と、アスペクト比が1.2以上、4.0以下であり、タップ密度が $0.7\text{g}/\text{cm}^3$ 以上、 $1.35\text{g}/\text{cm}^3$ 以下である黒鉛質(D)とを混合し、熱処理Aをした後、粉碎し、熱処理Bをすることを特徴とする、リチウム二次電池用負極材料の製造方法に存する。

m^3 以下である黒鉛質(D)とから黒鉛複合体粉末(A)を作製する一方で、ピッチ原料から人造黒鉛粉末(B)を作製し、得られた黒鉛複合体粉末(A)と人造黒鉛粉末(B)とを混合することを特徴とする、リチウム二次電池用負極材料の製造方法に存する。

[0022] また、本発明の別の要旨は、集電体と、該集電体上に形成された活物質層とを備えると共に、該活物質層が、上述のリチウム二次電池用負極材料を含有することを特徴とする、リチウム二次電池用負極に存する。

[0023] また、本発明の別の要旨は、集電体と、該集電体上に形成された活物質層とを備えると共に、該活物質層が、上述の製造方法によって製造されたリチウム二次電池用負極材料を含有することを特徴とする、リチウム二次電池用負極に存する。

[0024] また、本発明の別の要旨は、リチウムイオンを吸蔵・放出可能な正極及び負極と、電解質とを備えると共に、該負極が、上述のリチウム二次電池用負極であることを特徴とする、リチウム二次電池に存する。

発明の効果

[0025] 本発明のリチウム二次電池用負極材料によれば、高い電極密度(例えば $1.6\text{g}/\text{cm}^3$ 以上)で使用した場合に、放電容量が大きく、充放電効率が高く、負荷特性に優れ、且つ、充電時の電極膨張が小さい、優れたリチウム二次電池を実現することができる。

また、本発明のリチウム二次電池用負極材料の製造方法によれば、上記リチウム二次電池用負極材料を効率よく安定して製造することができるため、工業上非常に有用である。

図面の簡単な説明

[0026] [図1]図1(a)は、実施例2の負極材料の黒鉛化工程の後における黒鉛複合体混合粉末(C)の粒子断面のうち、黒鉛複合体粉末(A)部分の偏光顕微鏡写真(倍率1500倍)であり、図1(b)は、図1(a)の粒子断面における黒鉛質(D)及び黒鉛質(E)の形状を表わす模式図である。

発明を実施するための最良の形態

[0027] 以下、本発明を詳細に説明するが、本発明は以下の説明に制限されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲において、任意に変形して実施することができる。

。

[1. リチウム二次電池用負極材料]

[0028] 本発明のリチウム二次電池用負極材料は、アスペクト比が1.2以上、4.0以下である黒鉛質(D)及び前記黒鉛質(D)とは配向性の異なる黒鉛質(E)が複合化した黒鉛複合体粉末(A)と、人造黒鉛粉末(B)とからなる黒鉛複合体混合粉末(C)、又は、この黒鉛複合体混合粉末(C)と天然黒鉛粉末(G)からなる黒鉛複合体混合粉末(F)を備えることを特徴とする。

[0029] 電池の高容量は、高結晶性を有する黒鉛質(D)、(E)、人造黒鉛粉末(B)により達せられた。黒鉛質(E)と複合化した黒鉛質(D)、及び人造黒鉛粉末(B)が共に存在することで、電池効率の向上と充電時の電極膨張の抑制を同時に実現することが可能になった。さらに、規定のアスペクト比を有する黒鉛質(D)を複合化することで、規定した黒鉛複合体粉末(A)を作製することが可能となり、高い負荷特性を得られた。

以下、これら(A)～(G)について説明する。

[0030] [1-1. 黒鉛質(D)]

黒鉛質(D)は、後述の配向性の規定を満たすものであれば、その種類は特に制限されない。例としては、天然黒鉛、人造黒鉛が挙げられる。天然黒鉛としては、鱗状黒鉛、鱗片状黒鉛、土壌黒鉛等が挙げられる。人造黒鉛としては、ピッチ原料を高温熱処理して製造した、メソカーボンマイクロビーズ、炭素繊維、コークス、ニードルコークス、高密度炭素材料等の黒鉛質粒子が挙げられる。

[0031] 黒鉛質(D)の形状も特に制限されない。例としては、塊状、球状、楕円状が挙げられる。但し、粒子が球に近い形状であることが好ましい。具体的には、そのアスペクト比が以下の規定を満たすことを要する。

[0032] <アスペクト比>

黒鉛質(D)のアスペクト比は、通常1.2以上、好ましくは1.5以上、また、通常4.0以下、好ましくは3.0以下の範囲である。アスペクト比がこの範囲を下回ると、異方性が小さいため球形や立方体に近い形状になり、プレス後の電極の充填密度を上げ難い。一方、前記範囲を上回ると、活物質が電極表面で配向し易くなり、高電極密度での負荷特性を高くし難い。又は、電池を作製したときの電池充電時の電極膨張が大

きくなってしまう、電極の単位体積当たりの電池容量を大きくしにくい。

- [0033] なお、黒鉛質(D)のアスペクト比の測定は、負極製造前の負極材料については、負極材料粉末を平板上に分散し、そのまま樹脂包埋したものをを用いて、また、負極材料を用いて製造された負極については、その負極を用いて、以下の手順で行なうことができる。
- [0034] 負極材料の樹脂包埋物又は負極を、平板に対して平行に研磨して、その断面写真を撮影し、撮影された写真の画像解析により、黒鉛質(D)断面の長径を50点以上測定する。また、負極材料の樹脂包埋物又は負極を、平板に対して垂直に研磨して、その断面写真を撮影し、撮影された写真の画像解析により、黒鉛質(D)断面の短径(粒子の厚み)を50点以上測定する。測定された長径及び短径のそれぞれについて平均値を求め、これら平均長径と平均短径との比を、アスペクト比(長径／短径)とする。樹脂包埋又は極板化した粒子は、通常は平板に対して粒子の厚み方向が垂直になるように並ぶ傾向があることから、上記の方法により、粒子に特徴的な長径と短径を得ることが出来る。
- [0035] なお、粒子の断面写真は、一般的には、走査型電子顕微鏡(Scanning Electron Microscope:SEM)を用いて撮影する。但し、SEM写真では黒鉛質(D)の形状を特定できない場合には、偏光顕微鏡又は透過型電子顕微鏡(Transmission Electron Microscope:TEM)を用いて、上述と同様に断面写真を撮影する。黒鉛質(D)は黒鉛質(E)と配向性が異なるので、偏光顕微鏡写真又はTEM写真を用いて配向性を確認することにより、黒鉛質(D)の形状を特定することができる。よって、上述と同様の画像解析を行なうことにより、アスペクト比を求めることができる。
- [0036] 上記範囲のアスペクト比を有する黒鉛質(D)を得る方法は、特に限定されないが、例えば、衝撃力を主体に粒子の相互作用も含めた圧縮、摩擦、せん断力等の機械的作用を繰り返し粒子に与える装置を用いることが好ましい。具体的には、ケーシング内部に多数のブレードを設置したローターを有し、そのローターが高速回転することによって、内部に導入された炭素材料に対して衝撃圧縮、摩擦、せん断力等の機械的作用を与え、表面処理を行なう装置が好ましい。また、炭素材料を循環させることによって機械的作用を繰り返して与える機構を有するものであるのが好ましい。好

ましい装置の一例として、(株)奈良機械製作所製のハイブリダイゼーションシステムを挙げることができる。

[0037] <配向性>

黒鉛質(D)は、例えば、高結晶性の黒鉛で、もともと配向面が単一であったものを、力学的エネルギー処理などにより一部を異なる配向性を持つ状態にしたものを用いる。

黒鉛質(D)の配向性を確認する手法としては、偏光顕微鏡による観察があげられる。これは、1つの光源から出た光が結晶組織方向が異方な異方体に入ると、光は限られた振動方向に変化することを利用するものであり、この原理により同一粒子内において単色又は数色が観察され、その違いにより粒子の配向性を観察することができる。

[0038] <タップ密度>

黒鉛質(D)のタップ密度は、特に制限されないが、通常 $0.70\text{g}/\text{cm}^3$ 以上、好ましくは $0.80\text{g}/\text{cm}^3$ 以上、更に好ましくは $0.90\text{g}/\text{cm}^3$ 以上、また、通常 $1.35\text{g}/\text{cm}^3$ 以下、好ましくは $1.20\text{g}/\text{cm}^3$ 以下の範囲である。タップ密度がこの範囲を下回ると、活物質の充填密度を上げ難く、高容量の電池を得難い。一方、この範囲を上回ると、電極中の気孔量が少なくなり、好ましい電池特性を得難い。

[0039] タップ密度としては、例えば、目開き $300\mu\text{m}$ の篩を使用し、 20cm^3 のタッピングセルに測定対象(ここでは黒鉛質(D))を落下させてセルを満杯に充填した後、粉体密度測定器(例えば、セイシン企業社製タップデンサー)を用いてストローク長 10mm のタッピングを1000回行ない、その時のタッピング密度を測定した値を用いることができる。

[0040] <BET比表面積>

黒鉛質(D)のBET比表面積は、特に制限されないが、通常は $3.0\text{m}^2/\text{g}$ 以上、好ましくは $4.0\text{m}^2/\text{g}$ 以上、また、通常は $10.0\text{m}^2/\text{g}$ 以下、好ましくは $8.0\text{m}^2/\text{g}$ 以下の範囲である。BET比表面積の値がこの範囲の下限を下回ると、負極材料に用いた場合、電池の充電時にリチウムの受け入れ性が悪くなり易く、リチウムが電極表面で析出し易くなるため、安全上好ましくない。一方、BET比表面積の値がこの範囲の上

限を上回ると、負極材料とした時に電解液との反応性が増加し、ガス発生が多くなり易く、好ましい電池が得られ難い。

[0041] BET比表面積としては、表面積計(例えば、大倉理研製全自動表面積測定装置)を用い、測定対象(ここでは黒鉛質(D))に対して窒素流通下350℃で15分間、予備乾燥を行なった後、大気圧に対する窒素の相対圧の値が0.3となるように正確に調整した窒素ヘリウム混合ガスを用い、ガス流動法による窒素吸着BET1点法によって測定した値を用いることができる。

[0042] <体積基準平均粒径>

黒鉛質(D)の体積基準平均粒径は、特に制限されないが、通常1.0 μm 以上、好ましくは6.0 μm 以上、また、通常60 μm 以下、好ましくは30 μm 以下の範囲である。体積基準平均粒径がこの範囲を下回ると、黒鉛質(D)が凝集し易く、後述する製造過程において黒鉛結晶性前駆体との混合が困難となってしまう、得られる黒鉛複合体粉末(A)が不均質なものになり易い。一方、体積基準平均粒径がこの範囲を上回ると、負極材料として塗布により電極を製造する時に塗工むらが生じ易い。

[0043] 体積基準平均粒径としては、測定対象(ここでは黒鉛質(D))に界面活性剤であるポリオキシエチレン(20)ソルビタンモノラウレートの2体積%水溶液(約1ml)を混合し、イオン交換水を分散媒としてレーザー回折式粒度分布計(例えば、堀場製作所社製LA-700)にて体積基準の平均粒径(メジアン径)を測定した値を用いることができる。

[0044] <面間隔等>

X線回折により測定される黒鉛質(D)の(002)面の面間隔 d_{002} は、特に制限されないが、通常0.3360nm以下、好ましくは0.3358nm以下の範囲である。面間隔 d_{002} の値がこの範囲を上回る場合、即ち、結晶性が劣る場合には、電極を製造したときに活物質の単位重量当たりの放電容量が小さくなり易い。一方、前記の面間隔 d_{002} の下限は、理論的限界として通常0.3354nm以上である。

[0045] また、X線回折により測定される黒鉛質(D)のc軸方向の結晶子の大きさ $L_{c_{004}}$ は、特に制限されないが、通常90nm以上、好ましくは100nm以上の範囲である。結晶子の大きさ $L_{c_{004}}$ がこの範囲を下回ると、電極を製造したときに活物質重量当たりの放

電容量が小さくなり易い。

[0046] 上記のX線回折により測定される面間隔 d_{002} 及び結晶子の大きさ L_{c004} としては、炭素材料学会の学振法に従って測定される値を用いることができる。なお、学振法においては、100nm(1000 Å)を超える値は区別されず、全て「>1000(Å)」と記述される。

[0047] [1-2. 黒鉛質(E)]

黒鉛質(E)は、黒鉛質(D)と配向性が異なるものであれば、その種類は特に制限されない。例としては、ピッチ原料を高温熱処理して製造した人造黒鉛などが挙げられる。

[0048] <配向性>

黒鉛質(E)は、黒鉛質(D)と配向性が異なる。「配向性が異なる」とは、偏光顕微鏡で粉末を観察した際に、光学的異方性組織の異方性単位のパターン、即ち、異方性単位の大きさ、方向、数等を目視し、対比した場合に、それらの大きさ、方向、数等のうち少なくとも何れかが異なることをいう。例えば、黒鉛質(D)及び黒鉛質(E)のうち、一方の黒鉛質が一方向への結晶方向性を有し、他方の黒鉛質がランダムな結晶方向性を有する場合や、黒鉛質(D)及び黒鉛質(E)がともに一方向への結晶方向性を有し、その方向性が異なっている場合などが挙げられる。

なお、黒鉛質(D)及び黒鉛質(E)の一方又は双方が、単一の結晶ではなく、複数の結晶の集合体である場合には、集合体の単位を1領域として、その光学的異方性組織の異方性単位の集合パターンを対比すればよい。

[0049] 具体的に、黒鉛質(E)の配向性を確認する手法としては、上記の黒鉛質(D)の場合と同様の手法を用いることができる。

[0050] <面間隔>

X線回折により測定される黒鉛質(E)の(002)面の面間隔 d_{002} は、特に制限されないが、通常0.3360nm以下、好ましくは0.3358nm以下の範囲である。面間隔 d_{002} の値がこの範囲を上回る場合、即ち、結晶性が劣る場合には、電極を製造したときに活物質の単位重量当たりの放電容量が小さくなり易い。一方、前記の面間隔 d_{002} の下限は、理論的限界として通常0.3354nm以上である。面間隔 d_{002} の測定は、上記の

黒鉛質(D)の場合と同様の手法で行なう。

- [0051] また、X線回折により測定される黒鉛質(E)のc軸方向の結晶子の大きさ $L_{c_{004}}$ は、特に制限されないが、通常90nm以上、好ましくは100nm以上である。結晶子の大きさ $L_{c_{004}}$ がこの範囲を下回ると、電極を製造したときに活物質重量当たりの放電容量が小さくなり易い。結晶子の大きさ $L_{c_{004}}$ の測定は、上記の黒鉛質(D)の場合と同様の手法で行なう。

- [0052] [1-3. 黒鉛複合体粉末(A)]

黒鉛複合体粉末(A)は、上述の黒鉛質(D)と黒鉛質(E)が複合化したものである。複合化とは、黒鉛質(E)が黒鉛質(D)を被覆及び／又は結合している状態であることをさす。

- [0053] <複合の形態>

黒鉛複合体粉末(A)における黒鉛質(D)と黒鉛質(E)の複合化の形態は、特に制限されないが、具体的には以下の形態が挙げられる。

I) 黒鉛質(D)の表面全体又は一部が黒鉛質(E)で被覆された形態。

II) 黒鉛質(D)の表面全体又は一部に黒鉛質(E)が結着し、2個以上の黒鉛質(D)と黒鉛質(E)とが複合化した形態。

III) 上記I)及びII)が任意の割合で混合した形態。

- [0054] <形状>

黒鉛複合体粉末(A)の形状は特に制限されない。例としては、球状、楕円状、塊状等が挙げられる。但し、粒子が球に近い形状であることが好ましい。具体的には、そのアスペクト比が以下の規定を満たすことが好ましい。

- [0055] <アスペクト比>

黒鉛複合体粉末(A)のアスペクト比は、特に制限されないが、通常1.1以上、好ましくは1.3以上、また、通常4.0以下、好ましくは3.0以下の範囲である。アスペクト比がこの範囲を下回ると、異方性が小さいため球形や立方体に近い形状になり、プレス後の電極の充填密度を上げ難い。一方、前記範囲を上回ると、活物質が電極表面で配向し易くなり、高電極密度での負荷特性を高くし難い。又は、電池を作製したときの電池充電時の電極膨張が大きくなり、電極の単位体積当たりの電池容量を大

きくしにくい。

- [0056] 黒鉛複合体粉末(A)のアスペクト比の測定は、黒鉛質(D)の場合と同様に、以下の手順で行なうことができる。

負極材料の樹脂包埋物又は負極を、平板に対して平行に研磨して、その断面写真を撮影し、撮影された写真の画像解析により、黒鉛複合体粉末(A)断面の長径を50点以上測定する。また、負極材料の樹脂包埋物又は負極を、平板に対して垂直に研磨して、その断面写真を撮影し、撮影された写真の画像解析により、黒鉛複合体粉末(A)断面の短径(粒子の厚み)を50点以上測定する。測定された長径及び短径のそれぞれについて平均値を求め、これら平均長径と平均短径との比をアスペクト比(長径/短径)とする。

なお、粒子の断面写真はSEM, 偏光顕微鏡, TEMの何れにより撮影してもよいが、黒鉛複合体粉末(A)の場合、通常はSEMを用いて撮影する。

- [0057] <タップ密度>

黒鉛複合体粉末(A)のタップ密度は、特に制限されないが、通常 $0.80\text{g}/\text{cm}^3$ 以上、中でも $0.90\text{g}/\text{cm}^3$ 以上、また、通常 $1.35\text{g}/\text{cm}^3$ 以下、中でも $1.30\text{g}/\text{cm}^3$ 以下の範囲が好ましい。タップ密度がこの範囲を下回ると、活物質の充填密度が上がり難しく、高容量の電池が得られ難い。一方、この範囲を上回ると、電極中の気孔量が少なくなり、好ましい電池特性が得られ難い。タップ密度の測定は、上記の黒鉛質(D)の場合と同様の手法で行なう。

- [0058] <BET比表面積>

黒鉛複合体粉末(A)のBET比表面積は、特に制限されないが、通常 $0.8\text{m}^2/\text{g}$ 以上、中でも $2.0\text{m}^2/\text{g}$ 以上、また、通常 $5.5\text{m}^2/\text{g}$ 以下、中でも $4.0\text{m}^2/\text{g}$ 以下の範囲が好ましい。BET比表面積がこの範囲の下限を下回ると、充電時にリチウムの受け入れ性が悪くなり易く、リチウムが電極表面で析出し易くなるため、安全上好ましくない。一方、この範囲の上限を上回ると、負極と電解液との反応性が増加し、ガス発生が多くなり易く、好ましい電池が得られ難い。BET比表面積の測定は、上記の黒鉛質(D)の場合と同様の手法で行なう。

- [0059] <体積基準平均粒径>

黒鉛複合体粉末(A)の体積基準平均粒径は、特に制限されないが、通常 $6.0\mu\text{m}$ 以上、中でも $10.0\mu\text{m}$ 以上、また、通常 $80.0\mu\text{m}$ 以下、中でも $40.0\mu\text{m}$ 以下の範囲が好ましい。この範囲を下回ると、黒鉛複合体混合粉末(C)としてのタップ密度が小さくなってしまうため、電極を製造したときに活物質の充填密度が上がり難く、高容量の電池を得られ難い。一方、この範囲を上回ると、黒鉛複合体混合粉末(C)として塗布により電極を製造する時に塗工むらが生じ易い。体積基準平均粒径の測定は、上記の黒鉛質(D)の場合と同様の手法で行なう。

[0060] <黒鉛複合体粉末(A)に含まれる黒鉛質(D)の割合>

黒鉛複合体粉末(A)に含まれる黒鉛質(D)の割合は、黒鉛複合体粉末(A)に対する黒鉛質(D)の重量比の値で、通常30重量%以上、好ましくは40重量%以上、更に好ましくは50重量%以上、また、通常97重量%以下、好ましくは90重量%以下、更に好ましくは83重量%以下の範囲である。黒鉛質(D)の割合がこの範囲を下回ると、黒鉛質(E)の割合が相対的に増える為、電極にした時に充填密度が上がり難く、過大なプレス荷重を必要とし黒鉛質(D)を複合化した利点を得られ難い。一方、黒鉛質(D)の割合がこの範囲を上回ると、電極にした時に電解液との反応性が増加し、ガス発生が多くなり易く、黒鉛質(E)で複合化した利点を得られ難い。

[0061] [1-4. 人造黒鉛粉末(B)]

人造黒鉛粉末(B)の種類は特に制限されない。例としては、ピッチ原料を高温熱処理して製造した人造黒鉛等が挙げられる。

[0062] 具体的に、人造黒鉛粉末(B)は、(i)単独で作製された人造黒鉛粒子、(ii)黒鉛質(D)を黒鉛質(D)とは配向性の異なる黒鉛質(E)と複合化する際に、黒鉛質(D)を含まずに黒鉛質(E)のみが粒状化して得られた人造黒鉛粒子、の何れであってもよい。(ii)の場合、黒鉛質(E)と人造黒鉛粉末(B)とが同一の原料から一度に製造されるので、製造の容易性の観点からは有利である。

[0063] 人造黒鉛粉末(B)は、高い結晶性を有し、内部に黒鉛質粒子など配向性が異なる部分を包含していないという特徴がある。よって、偏光顕微鏡又はTEMを用いて、黒鉛質(D)の場合と同様の手順により、負極製造前の負極材料については負極材料粉末の断面写真を、負極材料を用いて製造された負極については負極断面に存在

する負極材料粉末の断面写真を撮影し、その配向性を確認することで、人造黒鉛粉末(B)を黒鉛複合体粉末(A)と区別することができる。

[0064] 人造黒鉛粉末(B)の形状も特に制限されない。例としては塊状、球状、楕円状、薄片状、繊維状等が挙げられる。中でも塊状、球状、楕円状が好ましい。

[0065] <BET比表面積>

人造黒鉛粉末(B)のBET比表面積は、特に制限されないが、通常 $0.3\text{m}^2/\text{g}$ 以上、中でも $0.5\text{m}^2/\text{g}$ 以上、更には $0.6\text{m}^2/\text{g}$ 以上、また、通常 $3.0\text{m}^2/\text{g}$ 以下、中でも $2.8\text{m}^2/\text{g}$ 以下、更には $2.0\text{m}^2/\text{g}$ 以下の範囲が好ましい。BET比表面積がこの範囲の下限を下回ると、充電時にリチウムの受け入れ性が悪くなり、リチウムが電極表面で析出し易く、安全上好ましくない。一方、上限を上回ると、電解液との反応性が増加し、ガス発生が多くなり易く、好ましい電池が得られ難い。BET比表面積の測定は、上記の黒鉛質(D)の場合と同様の手法で行なう。

[0066] <体積基準平均粒径>

人造黒鉛粉末(B)の体積基準平均粒径は、特に制限されないが、通常 $3\mu\text{m}$ 以上、中でも $5\mu\text{m}$ 以上、更には $6\mu\text{m}$ 以上、また、通常 $30\mu\text{m}$ 以下、中でも $20\mu\text{m}$ 以下の範囲が好ましい。体積基準平均粒径がこの範囲を下回ると、黒鉛複合体混合粉末(C)としてのタップ密度が小さくなってしまうため、電極を製造したときに活物質の充填密度が上がり難く、高容量の電池を得難い。一方、この範囲を上回ると、負極材料として塗布により電極を製造する時に塗工むらが生じ易い。体積基準平均粒径の測定は、上記の黒鉛質(D)の場合と同様の手法で行なう。

[0067] <タップ密度>

人造黒鉛粉末(B)のタップ密度は、特に制限されないが、通常 $0.90\text{g}/\text{cm}^3$ 以上、中でも $1.10\text{g}/\text{cm}^3$ 以上、また、通常 $1.35\text{g}/\text{cm}^3$ 以下、中でも $1.30\text{g}/\text{cm}^3$ 以下の範囲が好ましい。タップ密度がこの範囲を下回ると、活物質の充填密度が上がり難く、高容量の電池が得られ難い。一方、この範囲を上回ると、電極中の気孔量が少なくなり、好ましい電池特性が得られ難い。タップ密度の測定は、上記の黒鉛質(D)の場合と同様の手法で行なう。

[0068] <面間隔>

X線回折により測定される人造黒鉛粉末(B)の(002)面の面間隔 d_{002} は、特に制限されないが、通常0.3360nm以下、中でも0.3358nm以下の範囲が好ましい。この範囲を上回る場合、即ち、結晶性が劣る場合には、電極を製造したときに活物質の単位重量当たりの放電容量が小さくなり易い。一方、前記の面間隔 d_{002} の下限は、理論的限界として通常0.3354nm以上である。面間隔 d_{002} の測定は、上記の黒鉛質(D)の場合と同様の手法で行なう。

[0069] X線回折により測定される人造黒鉛粉末(B)のc軸方向の結晶子の大きさ Lc_{004} は、特に制限されないが、通常90nm以上、中でも100nm以上の範囲が好ましい。この範囲を下回ると、電極を製造したときの活物質重量当たりの放電容量が小さくなり易い。結晶子の大きさ Lc_{004} の測定は、上記の黒鉛質(D)の場合と同様の手法で行なう。

[0070] [1-5. 黒鉛複合体混合粉末(C)]

黒鉛複合体混合粉末(C)は、黒鉛複合体粉末(A)と人造黒鉛粉末(B)が混合された状態にあるものである。

[0071] <タップ密度>

黒鉛複合体混合粉末(C)のタップ密度は、特に制限されないが、通常 $0.8\text{g}/\text{cm}^3$ 以上、中でも $0.9\text{g}/\text{cm}^3$ 以上、更には $1.0\text{g}/\text{cm}^3$ 以上、また、通常 $1.4\text{g}/\text{cm}^3$ 以下、中でも $1.35\text{g}/\text{cm}^3$ 以下、更には $1.3\text{g}/\text{cm}^3$ 以下の範囲が好ましい。タップ密度がこの範囲を下回ると、活物質の充填密度が上がり難く、高容量の電池が得られ難い。一方、この範囲を上回ると、電極中の気孔量が少なくなり、好ましい電池特性が得られ難い。タップ密度の測定は、上記の黒鉛質(D)の場合と同様の手法で行なう。

[0072] <BET比表面積>

黒鉛複合体混合粉末(C)のBET比表面積は、特に制限されないが、通常 $1\text{m}^2/\text{g}$ 以上、中でも $1.5\text{m}^2/\text{g}$ 以上、更には $1.8\text{m}^2/\text{g}$ 以上、また、通常 $5\text{m}^2/\text{g}$ 以下、中でも $3.5\text{m}^2/\text{g}$ 以下、更には $3\text{m}^2/\text{g}$ 以下の範囲が好ましい。下限を下回ると、充電時にリチウムの受け入れ性が悪くなり易く、リチウムが電極表面で析出し易く、安全上好ましくない。上限を上回ると、電解液との反応性が増加し、ガス発生が多くなり易く

、好ましい電池が得られ難い。BET比表面積の測定は、上記の黒鉛質(D)の場合と同様の手法で行なう。

[0073] <面間隔等>

X線回折により測定される黒鉛複合体混合粉末(C)の(002)面の面間隔 d_{002} は、特に制限されないが、通常0.3360nm以下、中でも0.3358nm以下の範囲が好ましい。この範囲を上回る場合、即ち、結晶性が劣る場合には、電極を製造したときに活物質の単位重量当たりの放電容量が小さくなり易い。一方、前記の面間隔 d_{002} の下限は、理論的限界として通常0.3354nm以上である。面間隔 d_{002} の測定は、上記の黒鉛質(D)の場合と同様の手法で行なう。

[0074] X線回折により測定される黒鉛複合体混合粉末(C)のc軸方向の結晶子の大きさ L_{c004} は、特に制限されないが、通常90nm以上、中でも100nm以上の範囲が好ましい。この範囲を下回ると、本発明の黒鉛複合体混合粉末(C)を用いて電極を製造したときの活物質重量当たりの放電容量が小さくなり易い。結晶子の大きさ L_{c004} の測定は、上記の黒鉛質(D)の場合と同様の手法で行なう。

[0075] <黒鉛複合体混合粉末(C)に含まれる黒鉛複合体粉末(A)の割合>

黒鉛複合体混合粉末(C)に含まれる黒鉛複合体粉末(A)の割合は、黒鉛複合体混合粉末(C)に対する黒鉛複合体粉末(A)の重量比で、通常35重量%以上、好ましくは50重量%以上、更に好ましくは55重量%以上、また、通常98重量%以下、好ましくは90重量%以下、更に好ましくは86重量%以下の範囲である。黒鉛複合体粉末(A)の重量比がこの範囲を下回ると、人造黒鉛粉末(B)の割合が相対的に増える為、電極にした時に充填密度が上がり難く、過大なプレス荷重を必要とし、人造黒鉛粉末(B)を混合した利点を得られ難い。一方、この範囲を上回ると、黒鉛複合体粉末(A)の割合が多過ぎる為、電極塗布性を損なう可能性がある。

[0076] <体積基準平均粒径>

黒鉛複合体混合粉末(C)の体積基準平均粒径は、特に制限されないが、通常5 μ m以上、好ましくは8 μ m以上、また、通常60 μ m以下、好ましくは30 μ m以下の範囲である。この範囲を下回ると、タップ密度が小さくなってしまうため、電極を製造したときに活物質の充填密度が上がり難く、高容量の電池を得難い。一方、この範囲を上

回ると、塗布により電極を製造する時に塗工むらが生じ易い。体積基準平均粒径の測定は、上記の黒鉛質(D)の場合と同様の手法で行なう。

[0077] なお、黒鉛複合体混合粉末(C)から、それに含まれる黒鉛複合体粉末(A)単体及び人造黒鉛粉末(B)単体のタップ密度、比表面積、粒径などのデータを得る場合には、以下の手法に従う。

[0078] 同一原料で、同一製法により黒鉛複合体混合粉末(C)を得る場合に、黒鉛複合体粉末(A)及び人造黒鉛粉末(B)の配合比のみを変えた複数種の黒鉛複合体混合粉末(C)を作製し、それぞれの配合比の黒鉛複合体混合粉末(C)についてタップ密度、比表面積、粒径などのデータを測定することにより、その配合比依存性から、黒鉛複合体粉末(A)単体及び人造黒鉛粉末(B)単体のタップ密度、比表面積、粒径などのデータを得ることができる。

[0079] [1-6. 黒鉛複合体混合粉末(F)及び天然黒鉛粉末(G)]

次に、黒鉛複合体混合粉末(F)について説明する。黒鉛複合体混合粉末(F)は、上記の黒鉛複合体混合粉末(C)の各成分に加えて、更に天然黒鉛粉末(G)を備えたものである。天然黒鉛粉末(G)は、負極材料のBET比表面積の制御、電極プレス性の向上、放電容量の向上、安価化等の目的で使用される。

[0080] 天然黒鉛粉末(G)の種類は特に制限されない。天然黒鉛の種類としては、鱗状黒鉛、鱗片状黒鉛、土状黒鉛等が挙げられる。

また、天然黒鉛粉末(G)の形状も特に制限されない。具体例としては、塊状、球状、楕円状、薄片状、繊維状等が挙げられる。

[0081] <BET比表面積>

天然黒鉛粉末(G)のBET比表面積は、特に制限されないが、通常 $3.0\text{m}^2/\text{g}$ 以上、好ましくは $3.5\text{m}^2/\text{g}$ 以上、更に好ましくは $4.0\text{m}^2/\text{g}$ 以上、また、通常 $10\text{m}^2/\text{g}$ 以下、好ましくは $8.0\text{m}^2/\text{g}$ 以下、更に好ましくは $7.0\text{m}^2/\text{g}$ 以下の範囲である。BET比表面積の値がこの範囲の下限を下回ると、黒鉛複合体混合粉末(F)のBET比表面積の制御の効果が少なくなってしまう好ましくない。一方、BET比表面積の値がこの範囲の上限を上回ると、安全性が低下してしまいやはり好ましくない。BET比表面積の測定は、上記の黒鉛質(D)の場合と同様の手法で行なう。

[0082] <体積基準平均粒径>

天然黒鉛粉末(G)の体積基準平均粒径は、特に制限されないが、通常 $5\mu\text{m}$ 以上、好ましくは $10\mu\text{m}$ 以上、また、通常 $40\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $30\mu\text{m}$ 以下の範囲である。この範囲を下回ると、黒鉛複合体混合粉末(F)とした場合にタップ密度が小さくなってしまうため、電極の製造時に活物質の充填密度が上がり難く、高容量の電池を得難い。一方、この範囲を上回ると、負極材料として塗布により電極を製造する時に塗工むらが生じ易い。体積基準平均粒径の測定は、上記の黒鉛質(D)の場合と同様の手法で行なう。

[0083] <黒鉛複合体混合粉末(F)中における黒鉛複合体混合粉末(C)の割合>

黒鉛複合体混合粉末(F)中における黒鉛複合体混合粉末(C)の割合は、合計重量に対して、通常20重量%以上、好ましくは30重量%以上、更に好ましくは40重量%以上、また、通常90重量%以下、好ましくは80重量%以下、更に好ましくは70重量%以下の範囲である。黒鉛複合体混合粉末(C)の割合がこの範囲の下限を下回ると、黒鉛複合体混合粉末(C)がもたらす優れた電池特性が発揮できず好ましくない。一方、この範囲の上限を上回ると、電極プレス性が向上しにくくなりやはり好ましくない。

[0084] [1-7. その他]

以下、必要に応じて適宜、黒鉛複合体混合粉末(C)を「本発明の負極材料(I)」、黒鉛複合体混合粉末(F)を「本発明の負極材料(II)」と呼び換えるものとする。また、黒鉛複合体混合粉末(C)と黒鉛複合体混合粉末(F)を特に区別しない場合には、「本発明の負極材料」と呼び換えるものとする。

[0085] <電極を形成したときの活物質配向比>

本発明の負極材料は、これを活物質としてリチウム二次電池用負極を作製した場合に、以下の特徴を有することが好ましい。

[0086] 即ち、本発明の負極材料を活物質として、電極密度が $1.63 \pm 0.05\text{g}/\text{cm}^3$ 、即ち、 $1.58\text{g}/\text{cm}^3$ 以上 $1.68\text{g}/\text{cm}^3$ 以下の範囲内となるように電極を形成した場合、その電極の活物質配向比は、通常0.07以上、中でも0.09以上、更には0.10以上、また、通常0.20以下、中でも0.18以下、更には0.16以下の範囲にあることが

好ましい。前記範囲を下回ると、電池を作製したときの電池充電時の電極膨張が大きくなり、電極の単位体積当たりの電池容量を大きくし難い。一方、前記範囲を上回ると、電池を作製したときの活物質の結晶性が低くなってしまい、電池の放電容量を大きくし難く、又は、プレス後の電極の充填密度を上げ難くなる。

[0087] ここで、電極の活物質配向比とは、電極の厚み方向に対する、黒鉛結晶六角網面の配向の程度を表す指標である。配向比が大きいほど、粒子の黒鉛結晶六角網面の方向が揃っていない状態を表わす。

電極の活物質配向比を測定する具体的な手順は、以下の通りである。

[0088] (1) 電極の形成：

負極材料と、増粘剤としてCMC(カルボキシメチルセルロース)水溶液と、バインダ樹脂としてSBR(スチレンブタジエンゴム)水溶液とを、負極材料とCMCとSBRとの混合物の乾燥後の総重量に対して、CMC及びSBRがそれぞれ1重量%になるように混合攪拌し、スラリーとする。次いで、ドクターブレードを用いて18 μ m厚さの銅箔上にスラリーを塗布する。塗布厚さは、乾燥後の電極目付(銅箔を除く)が10mg/cm²になるようにギャップを選択する。この電極を80℃で乾燥した後、電極密度(銅箔を除く)が1.63±0.05g/cm³になるようにプレスを行なう。

[0089] (2) 活物質配向比の測定

プレス後の電極について、X線回折により電極の活物質配向比を測定する。具体的手法は特に制限されないが、標準的な方法としては、X線回折により黒鉛の(110)面と(004)面とのチャートを測定し、測定したチャートについて、プロファイル関数として非対称ピアソンVIIを用いてフィッティングすることによりピーク分離を行ない、(110)面と(004)面のピークの積分強度を算出する。得られた積分強度から、(110)面積分強度/(004)面積分強度で表わされる比率を算出し、電極の活物質配向比と定義する。

[0090] ここでのX線回折測定条件は次の通りである。なお、「2 θ 」は回折角を示す。

・ターゲット： Cu(K α 線) グラファイトモノクロメーター

・スリット： 発散スリット=1度、受光スリット=0.1mm、散乱スリット=1度・測定範囲、及び、ステップ角度/計測時間：

(110)面 : $76.5^\circ \leq 2\theta \leq 78.5^\circ$ 0.01度/3秒

(004)面 : $53.5^\circ \leq 2\theta \leq 56.0^\circ$ 0.01度/3秒

・試料調整 : 硝子板に0.1mm厚さの両面テープで電極を固定

上記の方法により、電極密度 $1.63 \pm 0.05 \text{g/cm}^3$ となるように形成した電極について、X線回折による活物質配向比を求めることができる。

[0091] <リチウム二次電池としたときの放電容量>

本発明の負極材料は、これを負極の活物質として用いてリチウム二次電池を作製した場合に、以下の特徴を有することが好ましい。

即ち、本発明の負極材料を活物質として集電体上に活物質層を形成し、リチウム二次電池の負極として使用した場合に、そのリチウム二次電池の放電容量は、通常 345mAh/g 以上、中でも 350mAh/g 以上の範囲にあることが好ましい。放電容量がこの範囲を下回ると、電池容量の低下が生じ易い。また、放電容量は高ければ高い方が好ましいが、その上限は通常 365mAh/g 程度である。

[0092] 具体的な放電容量の測定方法について特に制限はないが、標準的な測定方法を示すと、次の通りである。

まず、負極材料を用いた電極を作製する。電極は、集電体として銅箔を用い、この集電体に活物質層を形成することにより作製する。活物質層は、負極材料と、バインダ樹脂としてスチレンブタジエンゴム(SBR)とを混合したものをを用いる。バインダ樹脂の量は、電極の重量に対して1重量%とする。また、電極密度は 1.45g/cm^3 以上、 1.95g/cm^3 以下とする。

[0093] 放電容量の評価は、この作製した電極について、対極に金属リチウムを用いた2極式コインセルを作製し、その充放電試験をすることにより行なう。

2極式コインセルの電解液は任意であるが、例えば、エチレンカーボネート(EC)とジエチルカーボネート(DEC)とを、体積比で $\text{DEC/EC} = 1/1 \sim 7/3$ となるように混合した混合液、又は、エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネート(EMC)とを、体積比で $\text{EMC/EC} = 1/1 \sim 7/3$ となるように混合した混合液を用いることができる。

また、2極式コインセルに用いるセパレータも任意であるが、例えば、厚さ $15 \mu\text{m}$ ～

35 μ mのポリエチレンシートを用いることができる。

[0094] こうして作製した2極式コインセルを用いて充放電試験を行ない、放電容量を求める。具体的には、0. 2mA/cm²の電流密度で、リチウム対極に対して5mVまで充電し、更に、5mVの一定電圧で電流値が0. 02mAになるまで充電し、負極中にリチウムをドーブした後、0. 4mA/cm²の電流密度でリチウム対極に対して1. 5Vまで放電を行なう、という充放電サイクルを3サイクル繰り返し、3サイクル目の放電値を放電容量とする。

[0095] [2. リチウム二次電池用負極材料の製造方法]

〔黒鉛複合体混合粉末(C)の製造方法〕

本発明の負極材料(I)、即ち黒鉛複合体混合粉末(C)は、黒鉛質(D)及び黒鉛質(D)とは配向性の異なる黒鉛質(E)が複合化された黒鉛複合体粉末(A)と、人造黒鉛粉末(B)とを含有するが、この黒鉛複合体混合粉末(C)は、従来の複合化黒鉛質粉末の製造とは異なり、次のような材料及び製造条件の選択により取得することができる。

[0096] 即ち、黒鉛質(D)として、上に規定したアスペクト比を有する材料を選択すること、これに、黒鉛質(E)の前駆体であるピッチ原料、又はピッチ原料を熱処理し粉砕したものを、混合し、熱処理することなどが挙げられる。

[0097] 上記の材料及び製造条件の選択によって、黒鉛複合体混合粉末(C)が得られる理由としては、次のように考えられる。

即ち、アスペクト比が1. 2以上、4. 0以下の範囲内にある黒鉛質(D)を使用することで、得られる黒鉛複合体粉末(A)も規定のアスペクト比を有するものになる。また、黒鉛複合体粉末(A)粒子内において黒鉛質(D)は、配向性の異なる黒鉛質(E)に被覆又は結着され、ランダムな配向方向で結合されることになる。

[0098] 具体的には、黒鉛複合体混合粉末(C)は、以下に挙げる二つの製造方法等によって得ることができる。

[0099] (製造方法1)

キノリン不溶分が3. 0重量%以下であるピッチ原料をピッチ熱処理した黒鉛結晶前駆体の粉砕物と、アスペクト比が1. 2以上、4. 0以下であり、タップ密度が0. 7g/c

m^3 以上、 $1.35\text{g}/\text{cm}^3$ 以下である黒鉛質(D)とを混合し、熱処理Aを行なった後、粉砕し、熱処理Bを行なう。

[0100] すなわち、黒鉛質(E)及び人造黒鉛粉末(B)の原料である黒鉛結晶前駆体と、黒鉛質(D)とを所定の割合で混合し、熱処理Aを行なった後、粉砕し、更に熱処理B(焼成、黒鉛化)を行なうことにより、黒鉛複合体混合粉末(C)を作製する。

[0101] なお、黒鉛結晶前駆体として、揮発分の含有率が通常5重量%以上、20重量%以下のものを用いることが好ましい。揮発分含有率がこの範囲にある黒鉛結晶前駆体を使用することで、熱処理Aにより黒鉛質(D)と黒鉛質(E)が複合化することから、上述に規定する物性を有する黒鉛複合体混合粉末(C)を得ることができる。また、この黒鉛複合体混合粉末(C)を活物質として形成した負極の活物質配向比も、上述の範囲を満たすことになるので好ましい。

[0102] (製造方法2)

キノリン不溶分が3重量%以下であるピッチ原料と、アスペクト比が1.2以上、4.0以下であり、タップ密度が $0.7\text{g}/\text{cm}^3$ 以上、 $1.35\text{g}/\text{cm}^3$ 以下である黒鉛質(D)とから、黒鉛複合体粉末(A)を作製する。また、それとは別に、人造黒鉛粉末(B)を、製造方法1と同様に黒鉛結晶前駆体から作製する。こうして独立に得られた黒鉛複合体粉末(A)と人造黒鉛粉末(B)を混合することにより、黒鉛複合体混合粉末(C)を作製する。

[0103] 特に、熱処理又は溶媒により液状となるピッチ原料を用いて、黒鉛複合体粉末(A)に対する黒鉛質(E)の含有率が3重量%以上、70重量%以下の割合で得られた黒鉛複合体粉末(A)と、これとは別に黒鉛質前駆体から得られた人造黒鉛粉末(B)とを混合処理することにより、上述に規定する物性を有する黒鉛複合体混合粉末(C)を得ることができる。

以下、これらの製造方法1及び製造方法2について、詳しく説明する。

[0104] [2-1. 製造方法1]

まず、製造方法1について説明する。

始めに、ピッチ原料に事前に熱処理を施し、黒鉛結晶の前駆体であるバルクメソフェーズ(事前に熱処理した黒鉛結晶前駆体。以下適宜、「熱処理黒鉛結晶前駆体」と

いう)の製造方法について説明する。

[0105] <出発物質>

本発明の黒鉛複合体混合粉末(C)中に含まれる黒鉛質(E)、及び人造黒鉛粉末(B)の出発物質としては、ピッチ原料を用いる。なお、本明細書において「ピッチ原料」とは、ピッチ及びそれに順ずるものであり、適当な処理を行なうことによって黒鉛化することができるものをいう。具体的なピッチ原料の例としては、タールや重質油やピッチなどを用いることができる。タールの具体例としては、コールタール、石油系タールなどが挙げられる。重質油の具体例としては、石油系重質油の接触分解油、熱分解油、常圧残油、減圧残油などが挙げられる。また、ピッチの具体例としては、コールタールピッチ、石油系ピッチ、合成ピッチなどが挙げられる。これらの中でもコールタールピッチが芳香族性に高く好ましい。これらのピッチ原料は、何れか1種を単独で用いても良く、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用しても良い。

[0106] また、上述のピッチ原料であって、キノリン不溶分の含有量は、特に制限されないが、通常3.0重量%以下、好ましくは1.0重量%以下、さらに好ましくは0.02重量%以下の範囲にあるものを用いる。キノリン不溶分とは、コールタール中に微量に含まれるサブミクロンの炭素粒子や極微小なスラッジ等であり、これが多過ぎると黒鉛化過程での結晶性向上を著しく阻害し、黒鉛化後の放電容量の著しい低下を招く。なお、キノリン不溶分の測定方法としては、例えばJIS K2425に規定された方法を用いることができる。

なお、本発明の効果を妨げない限り、原料として上述のピッチ原料に加え、各種の熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂等を併用してもよい。

[0107] <熱処理黒鉛結晶前駆体の製造>

上記から選択したピッチ原料に事前に熱処理を施し、熱処理黒鉛結晶前駆体を得る。この事前の熱処理をピッチ熱処理と呼ぶこととする。この熱処理黒鉛結晶前駆体を粉碎後、黒鉛質(D)と混合後、熱処理Aをする際に、その一部又は全部が溶融するが、ここで事前の熱処理によって揮発分の含量を調整しておくことにより、その溶融状態を適切に制御することができる。なお、熱処理黒鉛結晶前駆体に含まれる揮発分としては、通常、水素、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン、ピレン等が挙げられる。

[0108] ピッチ熱処理の際の温度条件は、特に制限されないが、通常300℃以上、好ましくは450℃以上、また、通常550℃以下、好ましくは510℃以下の範囲である。熱処理の温度がこの範囲を下回ると揮発分が多くなるため、大気中で安全に粉砕を行ない難くなる一方で、上限を上回ると熱処理A時に熱処理黒鉛結晶前駆体の一部又は全部が溶融せず、黒鉛質(D)と熱処理黒鉛結晶前駆体の複合化した粒子(黒鉛複合体粉末(A))を得難い。

[0109] また、ピッチ熱処理を行なう時間は、特に制限されないが、通常1時間以上、好ましくは10時間以上、また、通常48時間以下、好ましくは24時間以下である。熱処理の時間がこの範囲を下回ると不均一な熱処理黒鉛結晶前駆体となり製造上好ましくない一方で、上限を上回ると生産性が悪く処理費用が高くなり、やはり好ましくない。

なお、熱処理の温度及び累積時間が前記の範囲内であれば、複数回に分けて熱処理を行なってもよい。

[0110] ピッチ熱処理を行なう際には、窒素ガス等の不活性ガス雰囲気下、又は、ピッチ原料から発生する揮発分雰囲気下で行なう。

ピッチ熱処理に用いる装置としては特に制限はないが、例えば、シャトル炉、トンネル炉、電気炉、オートクレーブ等の反応槽、コーカー(コークス製造の熱処理槽)などを用いることができる。

ピッチ熱処理時には、必要に応じて攪拌を行なってもよい。

[0111] <熱処理黒鉛結晶前駆体の揮発分>

ピッチ熱処理によって得られる黒鉛結晶前駆体の揮発分は、特に制限されないが、通常5重量%以上、好ましくは6重量%以上、また、通常20重量%以下、好ましくは15重量%以下とする。揮発分が上記範囲を下回ると揮発分が多いため、大気中で安全に粉砕を行ない難くなる一方で、上限を上回ると熱処理A時に黒鉛結晶前駆体の一部又は全部が溶融せず、黒鉛質(D)と熱処理黒鉛結晶前駆体の複合化した粒子(黒鉛複合体粉末(A))を得難い。なお、揮発分の測定方法としては、例えばJIS M8812に規定された方法を用いることができる。

[0112] <熱処理黒鉛結晶前駆体の軟化点>

ピッチ熱処理によって得られる黒鉛結晶前駆体の軟化点は、特に制限されないが

、通常250℃以上、好ましくは300℃以上、更に好ましくは370℃以上、また、通常470℃以下、好ましくは450℃以下、更に好ましくは430℃以下の範囲とする。下限を下回ると、熱処理後の黒鉛結晶前駆体の炭素化収率が低く、黒鉛質(D)との均一な混合物を得難く、上限を上回ると、熱処理A時に黒鉛結晶前駆体の一部又は全部が溶融せず、黒鉛質(D)と熱処理黒鉛結晶前駆体の複合化した粒子(黒鉛複合体粉末(A))を得難い。軟化点としては、錠剤成型器で1mm厚さに成型した試料について、熱機械分析装置(例えば、ブルカー・エイエックス株式会社製TMA4000)を用いて、窒素流通下、昇温速度10℃/分、針先形状1mmφ、加重20gfの条件で、ペネトレーション法により測定した値を用いることができる。

[0113] <熱処理黒鉛結晶前駆体の粉碎>

次に、ピッチ熱処理によって得られた黒鉛結晶前駆体を粉碎する。熱処理により大きな単位で同一方向に並びかけている黒鉛結晶前駆体の結晶を微細化するため、及び／又は、黒鉛質(D)と熱処理黒鉛結晶前駆体との混合、複合化を均一にするためである。

[0114] ピッチ熱処理によって得られる黒鉛結晶前駆体の粉碎は、特に制限されないが、粉碎後の黒鉛結晶前駆体の粒度が、通常1 μm以上、好ましくは5 μm以上、また、通常10mm以下、好ましくは5mm以下、中でも好ましくは500 μm以下、更に好ましくは200 μm以下、特に好ましくは50 μm以下となるように行なう。前記粒度が1 μm未満では、粉碎中若しくは粉碎後に熱処理した黒鉛結晶前駆体の表面が空気と触れることで酸化し、黒鉛化過程での結晶性の向上を阻害し、黒鉛化後の放電容量の低下を招く虞がある。一方、前記粒度が10mmを超えると、粉碎による微細化効果が薄れ結晶が配向し易くなり、黒鉛質(E)及び／又は人造黒鉛粉末(B)が配向し易くなり、黒鉛複合体混合粉末(C)を用いた電極の活物質配向比が低くなり、電池充電時の電極膨張を抑制し難くなる。及び／又は、黒鉛質(D)と熱処理黒鉛結晶前駆体の粒径差が大きくなる為に、均一な混合がし難く、複合化が不均一になり易い。

[0115] 粉碎に用いる装置に特に制限はないが、例えば、粗粉碎機としてはせん断式ミル、ジョークラッシャー、衝撃式クラッシャー、コーンクラッシャー等が挙げられ、中間粉碎機としてはロールクラッシャー、ハンマーミル等が挙げられ、微粉碎機としてはボール

ミル、振動ミル、ピンミル、攪拌ミル、ジェットミル等が挙げられる。

[0116] <黒鉛複合体混合粉末(C)の製造方法>

黒鉛質(D)と熱処理黒鉛結晶前駆体(黒鉛質(E)と人造黒鉛粉末(B)の原料)を所定の割合で混合、熱処理A、粉碎、熱処理B(焼成、黒鉛化)することにより黒鉛複合体混合粉末(C)を作製する。

[0117] <黒鉛質(D)と熱処理黒鉛結晶前駆体との混合割合>

熱処理A前に行なう黒鉛質(D)と熱処理黒鉛結晶前駆体との混合割合は、特に制限されないが、混合物に対する黒鉛質(D)の割合が、通常20重量%以上、好ましくは30重量%以上、更に好ましくは40重量%以上、また、通常80重量%以下、好ましくは70重量%以下となるように行なう。下限を下回ると、黒鉛複合体混合粉末(C)中の黒鉛質(E)及び／又は人造黒鉛粉末(B)の割合が増える為、電極にした時に充填密度が上がり難く、過大なプレス荷重を必要とし黒鉛質(D)を複合化した効果が得られ難い。上限を上回ると、黒鉛複合体粉末(A)中の黒鉛質(D)表面の露出が増し、黒鉛複合体混合粉末(C)の比表面積が大きくなる可能性があり、粉体物性上好ましくない。

[0118] <混合>

黒鉛質(D)と、所定粒度に調整した熱処理黒鉛結晶前駆体を混合する際に、用いる装置に特に制限はないが、例えば、V型混合機、W型混合機、容器可変型混合機、混練機、ドラムミキサー、せん断ミキサー等が挙げられる。

[0119] <熱処理A>

次に、黒鉛質(D)と熱処理黒鉛結晶前駆体の混合物に熱処理Aを施す。粉碎した熱処理黒鉛結晶前駆体を再溶融又は融着することにより、黒鉛質(D)と微細化した熱処理黒鉛結晶前駆体粒子が無配向状態で接触したまま固定化するためである。これにより、黒鉛質(D)と熱処理黒鉛結晶前駆体の混合物は、単なる粒子の混合物ではなく、より均一な複合化した混合物(以下適宜、「黒鉛複合混合物」という)とすることができる。

[0120] 熱処理Aの温度条件は、特に制限されないが、通常300℃以上、好ましくは400℃以上、更に好ましくは450℃以上、また、通常650℃以下、好ましくは600℃以下で

ある。熱処理Aの温度が前記範囲を下回ると、熱処理Aの後の材料中に揮発分が多く残存する為、焼成、若しくは黒鉛化工程時に粉体同志の融着を起こす可能性があり、再粉砕が必要となり好ましくない。一方、前記範囲を上回ると、再溶融した成分が粉砕時に針状に割れ、タップ密度の低下を招く可能性があり好ましくない。

[0121] 熱処理Aを行なう時間は、特に制限されないが、通常5分以上、好ましくは20分以上、また、通常3時間以下、好ましくは2時間である。熱処理Aを行なう時間が前記範囲を下回ると揮発分が不均一になり、焼成もしくは黒鉛化処理時に融着の原因となり好ましくなく、上回ると生産性が悪く、処理費用も高くなる為やはり好ましくない。

[0122] 熱処理Aは、窒素ガス等の不活性ガス雰囲気下、又は、粉砕により微細化した熱処理黒鉛結晶前駆体から発生する揮発分雰囲気下で行なう。

熱処理Aに用いる装置に特に制限はないが、例えば、シャトル炉、トンネル炉、電気炉などを用いることができる。

[0123] <熱処理黒鉛結晶前駆体の粉砕及び熱処理Aの代替処理>

ところで、上記の粉砕及び熱処理Aの代替処理として、熱処理黒鉛結晶前駆体の組織を微細化、無配向化することが可能な処理、例えば、熱処理した黒鉛結晶前駆体が溶融若しくは軟化する様な温度領域で機械的エネルギーを付与する処理を行ないながら、黒鉛質(D)と混合、熱処理を行なうことも可能である。

[0124] この代替処理としての熱処理は、特に制限されないが、通常200℃以上、好ましくは250℃以上、また、通常450℃以下、好ましくは400℃以下で行なう。温度条件が前記範囲を下回ると代替処理中の黒鉛結晶前駆体の溶融、軟化が不十分であり、黒鉛質(D)との複合化がし難くなる。また、上回ると熱処理が急速に進み易く、粉砕時に人造黒鉛粉末(B)等の粒子が針状に割れ、タップ密度の低下を招き易い。

[0125] また、その処理時間は、特に制限されないが、通常30分以上、好ましくは1時間以上、また、通常24時間以下、好ましくは10時間以下で行なう。処理時間が前記範囲を下回ると代替処理をした黒鉛結晶前駆体が不均一となり、製造上好ましくない。また、上回ると生産性が悪く、処理費用が高くなり好ましくない。

[0126] この代替処理は、通常、窒素ガス等の不活性雰囲気下、又は空気等の酸化性雰囲気下で行なう。但し、酸化性雰囲気中で処理する場合は、黒鉛化後に高結晶性を得る

ことが難しくなる虞があるので、酸素による不融化が進み過ぎないようにする必要がある。具体的には、代替処理後の黒鉛結晶前駆体中の酸素量が、通常8重量%以下、好ましくは5重量%以下となるようにする。

また、代替処理に用いる装置としては特に制限はないが、例えば、ミキサー、ニーダー等を用いることができる。

[0127] <粉砕>

次に、熱処理Aを行なった黒鉛複合混合物を粉砕する。熱処理Aにより黒鉛質(D)と複合化され組織が微細化、無配向化した状態で溶融又は融着した黒鉛複合混合物の塊を、粉砕により目的の粒子径にするためである。

[0128] 粉砕後の黒鉛複合混合物の粒度は、特に制限されないが、通常6 μ m以上、好ましくは9 μ m以上、また、通常65 μ m以下、好ましくは35 μ m以下とする。粒度が前記範囲を下回ると、黒鉛複合体負極材料Cとしてタップ密度が小さくなってしまうため、電極とした場合に活物質の充填密度が上がり難く、高容量の電池を得難い。一方、前記範囲を上回ると、黒鉛複合体負極材料Cとして塗布により電極を作製するときに塗工むらが生じ易く好ましくない。

[0129] 粉砕に用いる装置について特に制限はないが、例えば、粗粉砕機としてはジョークラッシャー、衝撃式クラッシャー、コーンクラッシャー等が挙げられ、中間粉砕機としてはロールクラッシャー、ハンマーミル等が挙げられ、微粉砕機としてはボールミル、振動ミル、ピンミル、攪拌ミル、ジェットミル等が挙げられる。

[0130] <熱処理B:焼成>

熱処理Bは、焼成及び黒鉛化のことを言う。以下、焼成から説明する。但し、焼成は、省略することも可能である。

粉砕により粉砕された黒鉛複合混合物を焼成する。黒鉛化時の黒鉛複合混合物の融着を抑制するべく、焼成により黒鉛複合混合物の揮発分を除去するためである。

[0131] 焼成を行なう際の温度条件は、特に制限されないが、通常600℃以上、好ましくは1000℃以上、また、通常2400℃以下、好ましくは1300℃以下である。温度条件が前記範囲を下回ると、黒鉛化時に黒鉛複合混合物が粉体の融着を起こし易く好ましくない。一方、前記範囲を上回ると、焼成設備に費用が掛かるため好ましくない。

焼成を行なう時に、温度条件を上記範囲に保持する保持時間は特に制限されないが、通常30分以上、72時間以下である。

- [0132] 焼成は、窒素ガス等の不活性ガス雰囲気下、又は、再粉碎した黒鉛複合混合物から発生するガスによる非酸化性雰囲気下で行なう。また、製造工程の簡略化のため、焼成工程を組み込まずに、直接黒鉛化を行なうことも可能である。

焼成に用いる装置としては特に制限はないが、例えば、シャトル炉、トンネル炉、電気炉、リードハンマー炉、ロータリーキルン等を用いることができる。

- [0133] <熱処理B:黒鉛化>

次に、焼成を行なった黒鉛複合混合物に黒鉛化を施す。電池評価での放電容量を大きくするために、結晶性を向上させるためである。黒鉛化により、黒鉛複合体混合粉末(C) (本発明の負極材料(I))を得ることができる。

- [0134] 黒鉛化を行なう際の温度条件は、特に制限されないが、通常2800℃以上、好ましくは3000℃以上、また、通常3200℃以下、好ましくは3100℃以下である。前記範囲を上回ると、電池の可逆容量が小さくなる虞があり、高容量な電池を作り難い。また、前記範囲を上回ると、黒鉛の昇華量が多くなり易く好ましくない。

- [0135] 黒鉛化を行なう際の保持時間は特に制限されないが、通常0分より長時間であり、24時間以下である。

黒鉛化は、アルゴンガス等の不活性ガス雰囲気下、又は、焼成した黒鉛複合混合物から発生するガスによる非酸化性雰囲気下で行なう。

- [0136] 黒鉛化に使用する装置としては特に制限はないが、例えば、直接通電炉、アチソン炉、間接通電式として抵抗加熱炉、誘導加熱炉等が挙げられる。

なお、黒鉛化処理時、若しくはそれ以前の工程、即ち、熱処理から焼成までの工程で、材料(黒鉛質(D)、ピッチ原料又は黒鉛結晶前駆体)の中若しくは表面にSi、B等の黒鉛化触媒を添加しても構わない。

- [0137] [製造方法2]

次に製造方法2について説明する。

- [0138] <黒鉛複合体粉末(A)の製造方法>

上述のピッチ原料と黒鉛質(D)を、任意の割合で混合し、熱処理Bを実施して黒鉛

複合体粉末(A)を作製する。

[0139] <人造黒鉛粉末(B)の製造方法>

ピッチ原料を、製造方法1と同様にピッチ熱処理して黒鉛結晶前駆体を得る。この黒鉛結晶前駆体は、上述の中粉碎機、微粉碎工程を施して粉末としても良い。さらに、この黒鉛結晶前駆体を粉碎、熱処理A、Bを施すことにより、人造黒鉛粉末(B)を作製する。但し、粉碎及び、熱処理は、任意の順番で行なうことができ、熱処理Aは省略しても良い。

[0140] <混合>

この黒鉛複合体粉末(A)と人造黒鉛粉末(B)を製造方法1の「混合」で用いた任意の装置を使用して混合する。

黒鉛複合体粉末(A)と人造黒鉛粉末(B)の比率は、黒鉛複合体粉末(A)と人造黒鉛粉末(B)の合計量に対する人造黒鉛粉末(B)の重量比の値で、通常2重量%以上、好ましくは10重量%以上、より好ましくは14重量%以上、また、通常65重量%以下、好ましくは50重量%以下、より好ましくは45重量%以下の範囲である。この範囲を下回ると、人造黒鉛粉末(B)の割合が増える為、電極にした時に充填密度が上がり難しく、過大なプレス荷重を必要とし人造黒鉛粉末(B)を混合した利点が得られ難い。一方、この範囲を上回ると、黒鉛複合体粉末(A)の割合が多過ぎる為、電極塗布性を損なう可能性がある。

[0141] <その他の処理>

その他、発明の効果が妨げられない限りにおいて、上記の各処理に加え、分級処理等の各種の処理を行なうことができる。分級処理は、黒鉛化処理後の粒度を目的の粒径にするべく、粗粉や微粉を除去するためのものである。

[0142] 分級処理に用いる装置としては特に制限はないが、例えば、乾式篩い分けの場合：回転式篩い、動揺式篩い、旋動式篩い、振動式篩い、乾式気流式分級の場合：重力式分級機、慣性力式分級機、遠心力式分級機(クラシファイア、サイクロン等)、湿式篩い分け、機械的湿式分級機、水力分級機、沈降分級機、遠心式湿式分級機等を用いることができる。

分級処理は、熱処理A後の粉碎のすぐ後に続けて行なうこともできるし、その他のタ

イミング、例えば、粉碎後の焼成の後、あるいは黒鉛化の後に行なってもよい。更には、分級処理自体を省略することも可能である。但し、黒鉛複合体混合粉末(C)のBET比表面積を低下させる点、及び、生産性の点からは、熱処理A後の粉碎のすぐ後に続けて分級処理を行なうことが好ましい。

[0143] 〔黒鉛複合体混合粉末(C)の製造後の処理〕

上述の手順で製造した黒鉛複合体混合粉末(C)に対して、更に、負極材料のBET比表面積の制御、電極プレス性の向上、放電容量の向上、安価化等の目的で、別に製造した人造黒鉛粉末又は天然黒鉛粉末を加えて混合しても良い。人造黒鉛粉末を加える場合、これは黒鉛複合体混合粉末(C)の成分である人造黒鉛粉末(B)の一部と捉えることができる。一方、天然黒鉛粉末を加える場合、これは上述の天然黒鉛粉末(G)として機能し、混合粉末全体では、上述の黒鉛複合体混合粉末(F)として機能することになる。

[0144] 〔3. リチウム二次電池用負極〕

本発明の負極材料を活物質として含有する活物質層を集電体上に形成することにより、リチウム二次電池用負極を作製することができる。

[0145] 負極の製造は、常法にしたがって製造すればよい。例えば、負極活物質に、結着剤、増粘剤、導電材、溶媒等を加えてスラリー状とし、集電体に塗布し、乾燥した後にプレスして高密度化する方法が挙げられる。また、本発明の負極材料に加えて、他の活物質を併用して用いることもできる。

[0146] 負極層の密度は、通常 $1.45\text{g}/\text{cm}^3$ 以上、好ましくは $1.55\text{g}/\text{cm}^3$ 以上、より好ましくは $1.6\text{g}/\text{cm}^3$ 以上とすると、電池の容量が増加するので好ましい。なお、負極層とは集電体上の活物質、結着剤、導電剤などよりなる層をいい、その密度とは電池に組立てる時点での密度をいう。

[0147] 結着剤としては、電極製造時に使用する溶媒や電解液に対して安定な材料であれば、任意のものを使用することができる。例えば、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、スチレンブタジエンゴム、イソプレンゴム、ブタジエンゴム、エチレン-アクリル酸共重合体及びエチレン-メタクリル酸共重合体等が挙げられる。なお、これらは1種を単独で用いてもよく、2種以上を任意の組み

合わせ及び比率で併用しても良い。

[0148] 増粘剤としては公知のものを任意に選択して用いることができるが、例えば、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、エチルセルロース、ポリビニルアルコール、酸化スターチ、リン酸化スターチ及びガゼイン等が挙げられる。なお、これらは1種を単独で用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用しても良い。

[0149] 導電材としては、銅又はニッケル等の金属材料；グラファイト又はカーボンブラック等の炭素材料などが挙げられる。なお、これらは1種を単独で用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用しても良い。

[0150] 負極用集電体の材質としては、銅、ニッケル又はステンレス等が挙げられる。これらのうち、薄膜に加工し易いという点及びコストの点から銅箔が好ましい。なお、これらは1種を単独で用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用しても良い。

[0151] [4. リチウム二次電池]

本発明の負極材料は、電池の電極の材料として有用である。特に、リチウムイオンを吸蔵・放出可能な正極及び負極、並びに電解液を備えたリチウム二次電池などの非水系二次電池において、上述した本発明の負極材料を負極に用いることは、極めて有用である。例えば、本発明の負極材料を使用して負極を作製し、通常使用されるリチウム二次電池用の金属カルコゲナイド系正極及びカーボネート系溶媒を主体とする有機電解液を組み合わせ構成した非水系二次電池は、容量が大きく、初期サイクルに認められる不可逆容量が小さく、急速充放電容量が高く、またサイクル特性が優れ、高温下での放置における電池の保存性及び信頼性も高く、高効率放電特性及び低温における放電特性に極めて優れたものである。

[0152] このようなリチウム二次電池を構成する正極、電解液等の電池構成上必要な部材の選択については特に制限されない。以下において、本発明の負極材料を用いたりチウム二次電池を構成する部材の材料等を例示するが、使用し得る材料はこれらの具体例に限定されるものではない。

[0153] 正極には、例えば、リチウムコバルト酸化物、リチウムニッケル酸化物、リチウムマン

ガン酸化物等のリチウム遷移金属複合酸化物材料;二酸化マンガン等の遷移金属酸化物材料;フッ化黒鉛等の炭素質材料などのリチウムを吸蔵・放出可能な材料を使用することができる。具体的には、 LiFeO_2 、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 及びこれらの非定比化合物、 MnO_2 、 TiS_2 、 FeS_2 、 Nb_3S_4 、 Mo_3S_4 、 CoS_2 、 V_2O_5 、 P_2O_5 、 CrO_3 、 V_3O_3 、 TeO_2 、 GeO_2 等を用いることができる。正極の製造方法は特に制限されず、上記の電極の製造方法と同様の方法により製造することができる。

[0154] 正極集電体には、例えば、電解液中での陽極酸化によって表面に不動態皮膜を形成する弁金属又はその合金を用いるのが好ましい。弁金属としては、短周期型周期表における第IIIb族、第IVa族、第Va族に属する金属及びこれらの合金を例示することができる。具体的には、Al、Ti、Zr、Hf、Nb、Ta及びこれらの金属を含む合金などを例示することができ、Al、Ti、Ta及びこれらの金属を含む合金を好ましく使用することができる。特にAl及びその合金は軽量であるためエネルギー密度が高くて望ましい。

[0155] 電解質としては、電解液や固体電解質など、任意の電解質を用いることができる。なおここで電解質とはイオン導電体全てのことをいい、電解液及び固体電解質は共に電解質に含まれるものとする。

[0156] 電解液としては、例えば、非水系溶媒に溶質を溶解したものを用いることができる。溶質としては、アルカリ金属塩や4級アンモニウム塩などを用いることができる。具体的には、 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ からなる群から選択される1以上の化合物を用いるのが好ましい。

[0157] 非水系溶媒としては、例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネート等の環状カーボネート、γ-ブチロラクトンなどの環状エステル化合物;1, 2-ジメトキシエタン等の鎖状エーテル;クラウンエーテル、2-メチルテトラヒドロフラン、1, 2-ジメチルテトラヒドロフラン、1, 3-ジオキサラン、テトラヒドロフラン等の環状エーテル;ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジメチルカーボネート等の鎖状カーボネートなどを用いることができる。溶質及び溶媒はそれぞれ1種類を選択して使用してもよいし、2種以上を混合して使用し

てもよい。これらの中でも非水系溶媒が、環状カーボネートと鎖状カーボネートを含有するものが好ましい。

[0158] また、非水系電解液は、電解液中に有機高分子化合物を含ませ、ゲル状又は、ゴム状、或いは固体シート状の固体電解質としてもよい。有機高分子化合物の具体例としては、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド等のポリエーテル系高分子化合物；ポリエーテル系高分子化合物の架橋体高分子；ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラールなどのビニルアルコール系高分子化合物；ビニルアルコール系高分子化合物の不溶化物；ポリエピクロルヒドリン；ポリフォスファゼン；ポリシロキサン；ポリビニルピロリドン、ポリビニリデンカーボネート、ポリアクリロニトリルなどのビニル系高分子化合物；ポリ(ω-メトキシオリゴオキシエチレンメタクリレート)、ポリ(ω-メトキシオリゴオキシエチレンメタクリレート-co-メチルメタクリレート)等のポリマー共重合体などが挙げられる。

[0159] セパレータの材質や形状は特に制限されない。セパレータは正極と負極が物理的に接触しないように分離するものであり、イオン透過性が高く、電気抵抗が低いものであるのが好ましい。セパレータは電解液に対して安定で保液性が優れた材料の中から選択するのが好ましい。具体例としては、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン为原料とする多孔性シート又は不織布を用いて、上記電解液を含浸させることができる。

[0160] 電解液、負極及び正極を少なくとも有するリチウム二次電池を製造する方法は、特に限定されず通常採用されている方法の中から適宜選択することができる。

リチウム二次電池には、電解液、負極、正極の他に、必要に応じて、外缶、セパレータ、ガスケット、封口板、セルケースなどを用いることもできる。

[0161] リチウム二次電池の製造方法の例を挙げると、外缶上に負極を乗せ、その上に電解液とセパレータを設け、さらに負極と対向するように正極を乗せて、ガスケット、封口板と共にかしめて電池にすることができる。

[0162] 電池の形状は特に制限されず、例えば、シート電極及びセパレータをスパイラル状にしたシリンダータイプ、ペレット電極及びセパレータを組み合わせたインサイドアウト構造のシリンダータイプ、ペレット電極及びセパレータを積層したコインタイプ等にす

ることができる。

[0163] [本発明の負極材料が優れた電池性能を示す活物質となる推定理由]

本発明の負極材料を負極活物質として、高い電極密度で使用した場合に、放電容量が高く、充放電効率が高く、負荷特性に優れ、且つ、充電時の電極膨張が小さい電池が得られる理由は、必ずしも明らかではないが、次のように推定される。

[0164] 本発明の負極材料(I)、即ち黒鉛複合体混合粉末(C)は、結晶性が高く、上記の規定範囲のアスペクト比を有する黒鉛質(D)を有することで、放電容量が高く、負荷特性に優れる。また、この黒鉛質(D)と配向性の異なる黒鉛質(E)を有することで、比表面積の増加が抑制され、充放電効率が高い。更に、これらの黒鉛質(D)と黒鉛質(E)とが複合化していることで、活物質配向比が高く膨張が小さくなる。

[0165] また、本発明の負極材料(II)、即ち黒鉛複合体混合粉末(F)は、上述の黒鉛複合体混合粉末(C)に加えて、更に天然黒鉛粉末(G)が共存していることで、粉体物性のより精密な制御が可能となり、負荷特性やサイクル寿命に優れるため好ましい。

[0166] ここで、特に特許文献3に記載の技術との比較で、本発明の利点を考察する。

特許文献3に記載の複合質黒鉛材料では、外表面の黒鉛質層(C)が黒鉛質被覆材(B)と一体化しているが故に、外表面の黒鉛質層(C)の厚さをコントロールすることが困難であり、安定した電池特性を発揮し難いという課題があった。また、球状の緻密な硬い材料のみで構成されているが故に、電極中の負極材の充填率を上げ難く、更に高い電極密度にすることが困難であるという課題があった。加えて、工業的生産の観点からは、製造工程が煩雑でコストが高いという課題があった。また、低結晶性の表層(C)が芯材から剥離することなく被覆しており、BET比表面積は $1\text{m}^2/\text{g}$ 以下が好ましい旨が記載されているが、BET比表面積が小さくなることにより充電時のリチウムの受け入れが悪化し、充電容量が低下するという点で不十分であった。

[0167] それに対して、本発明は球状、楕円状、塊状の黒鉛複合体粉末(A)に、人造黒鉛粉末(B)が存在することで、電極中の負極材の充填率を上げ易く更に高い電極密度にすることが可能であり、且つ、BET比表面積の高い黒鉛複合体粉末(A)と、BET比表面積の低い人造黒鉛粉末(B)の組み合わせを変えることで、BET比表面積の制御が可能となる。

実施例

[0168] 以下に本発明の実施例について説明するが、本発明は以下の実施例によってなら限定されるものではなく、その要旨を逸脱しない範囲において、任意に変更を加えて実施することが可能である。

[0169] [実施例1]

キノリン不溶分が0.05重量%以下のコールタールピッチを、反応炉にて460℃で10時間熱処理し、軟化点385℃の、熔融性のある塊状の熱処理黒鉛結晶前駆体を得た。なお、軟化点の値は、前記記載の手法にて測定した値を用いた。

得られた塊状の熱処理黒鉛結晶前駆体を、中間粉碎機(セイシン企業社製オリエンTM)を用いて粉碎し、更に微粉碎機(マツボー社製ターボミル)を用いて微粉碎して、メジアン径17 μm の微細化した黒鉛結晶前駆体粉末を得た。なお、メジアン径の値は、前記記載の手法にて測定した値を用いた。

[0170] 上記の微細化黒鉛結晶前駆体粉末に、メジアン径17 μm 、アスペクト比1.9、タップ密度1.0g/cm³の天然黒鉛を、微細化黒鉛結晶前駆体粉末及び天然黒鉛の全重量に対して50重量%混合し、黒鉛質(D)と熱処理黒鉛結晶前駆体との混合粉末を得た。なお、アスペクト比の値は、前記記載の手法にて測定した値を用いた。

[0171] この熱処理黒鉛結晶前駆体の混合粉末を金属製の容器に詰め、箱形の電気炉で窒素ガス流通下、540℃で2時間、熱処理Aを行なった。熱処理A中に、微細化した黒鉛結晶前駆体粉末は熔融し、天然黒鉛と均一に複合化した熱処理黒鉛結晶前駆体の混合物の塊となった。

この固化した熱処理黒鉛結晶前駆体混合物の塊を粗砕機(吉田製作所製ロールジョークラッシャー)で粉碎、更に微粉碎機(マツボー社製ターボミル)を用いて微粉碎し、メジアン径18.5 μm の粉末を得た。

[0172] 得られた粉末を容器に入れ、電気炉にて窒素雰囲気下、1000℃で1時間焼成した。焼成後は粉末のままの形態であり、熔融、融着は殆ど見られなかった。

更に、焼成した粉末を黒鉛坩堝に移し替え、直接通電炉を用いて不活性雰囲気下で3000℃で5時間かけて黒鉛化し、黒鉛複合体混合粉末(C)(実施例1の負極材料)を得た。

- [0173] 得られた実施例1の負極材料の物性を測定したところ、メジアン径 $17.5\mu\text{m}$ 、タップ密度 $1.2\text{g}/\text{cm}^3$ 、BET比表面積 $2.3\text{m}^2/\text{g}$ であった。
- [0174] また、前記記載の手順に従い、偏光顕微鏡を用いて黒鉛複合体混合粉末(C)の断面写真を撮影し、配向性の異なる黒鉛複合体粉末(A)を選別することにより、実施例1の負極材料中の黒鉛複合体粉末(A)を特定した。その結果、実施例1の負極材料(黒鉛複合体混合粉末(C))に含まれる黒鉛複合体粉末(A)の割合は55重量%、人造黒鉛粉末(B)の割合は45重量%であった。
- [0175] 更に、黒鉛複合体粉末(A)及び人造黒鉛粉末(B)の各々の物性を測定したところ、黒鉛複合体粉末(A)は、メジアン径 $19.5\mu\text{m}$ 、アスペクト比1.2であった。また、人造黒鉛粉末(B)は、メジアン径 $8.5\mu\text{m}$ であった。
- [0176] また、実施例1の負極材料の結晶性をX線回折法にて測定したところ、 $d_{002}=0.3357\text{nm}$ 、 $Lc_{004}>1000\text{\AA}$ (100nm)であった。
- [0177] 更に、実施例1の負極材料を用いて、下記の方法に従って電極密度 $1.63\pm0.05\text{g}/\text{cm}^3$ の電極を作製し、電極の活物質配向比を求めたところ、0.17であった。
- [0178] また、実施例1の負極材料を用いて、下記の方法に従ってリチウム二次電池を作製し、放電容量、充放電効率、負荷特性の測定を行なった。また、同様にリチウム二次電池を作製し、充電状態で解体して電極の厚みを測定することにより、充電膨張率の測定を行なった。

実施例1の負極材料の各物性の評価結果を表1～3に示す。

[0179] <電極作製方法>

負極材料と、増粘剤としてCMC水溶液と、バインダ樹脂としてSBR水溶液とを、乾燥後の負極材料に対してCMC及びSBRがそれぞれ1重量%になるように混合攪拌してスラリーとし、ドクターブレードを用いて銅箔上にこのスラリーを塗布した。塗布厚さは、乾燥後の電極目付(銅箔除く)が $10\text{mg}/\text{cm}^2$ になるようにギャップを選択した。

- [0180] この電極を 80°C で乾燥した後、電極密度(銅箔除く)が $1.73\pm0.05\text{g}/\text{cm}^3$ になるようにプレスを行なった。プレス後の電極から $12\text{mm}\phi$ の電極を打ち抜き、重量より負極活物質重量(電極重量－銅箔重量－バインダ樹脂重量)を求めた。

[0181] <リチウム二次電池作成方法>

上記の電極作製方法で作製した電極を110℃で真空乾燥した後、グローブボックスへ移し、アルゴン雰囲気下で、電解液としてエチレンカーボネート(EC)/ジエチルカーボネート(DEC)=1/1の混合液を溶媒とした1M-LiPF₆電解液と、セパレータとしてポリエチレンセパレータと、対極としてリチウム金属対極とを用い、コイン電池(リチウム二次電池)を作製した。

[0182] <放電容量の測定方法>

0.2mA/cm²の電流密度でリチウム対極に対して5mVまで充電し、更に、5mVの一定電圧で電流値が0.02mAになるまで充電し、負極中にリチウムをドーブした後、0.4mA/cm²の電流密度でリチウム対極に対して1.5Vまで放電を行なう充放電サイクルを3サイクル繰り返し、3サイクル目の放電値を放電容量として測定した。

[0183] <充放電効率の計算方法>

以下に従って計算した。

・電極密度1.73±0.05g/cm³

・充放電効率(%)={初回放電容量(mAh/g)/初回充電容量(mAh/g)}×100

[0184] <充電膨張率の測定方法>

放電容量の測定において3サイクル充放電後、4サイクル目の充電終止条件を300mAh/gの定容量充電で行なった。充電状態のコイン電池をアルゴングローブボックス中で短絡させないように解体し、電極を取り出して、充電時の電極の厚み(銅箔除く)を測定した。電池作製前のプレス電極の厚み(銅箔除く)を基準として、次式に基づいて充電膨張率を求めた。

{(充電電極厚み-プレス電極厚み)/プレス電極厚み}×100=充電膨張率(%)

[0185] <負荷特性の計算方法>

・電極密度1.73±0.05g/cm³

・2C放電容量(mAh/g):7.0mA/cm²の電流密度で放電した時の放電容量

・0.2C放電容量(mAh/g):0.7mA/cm²の電流密度で放電した時の放電容量

・負荷特性(%)={2C放電容量(mAh/g)/0.2C放電容量(mAh/g)}×100

[0186] [実施例2]

実施例1と同様の手順で得られた塊状の黒鉛結晶前駆体混合物を、粗砕機(吉田製作所製ロールジョークラッシャー)で粉碎後、粉碎機(ダルトン社製ハンマーミル)を用いて粉碎し、目開き $45\mu\text{m}$ の篩を使用して篩った、篩い下のメジアン径 $21.0\mu\text{m}$ の微細化した黒鉛結晶前駆体粉末を得た。その後は実施例1と同様の手順で焼成処理以降の処理を行ない、黒鉛複合体混合粉末(C)(実施例2の負極材料)を得た。

- [0187] 得られた実施例2の負極材料の物性を、実施例1と同様にして測定したところ、メジアン径 $20.0\mu\text{m}$ 、タップ密度 $1.20\text{g}/\text{cm}^3$ 、BET比表面積 $1.8\text{m}^2/\text{g}$ であった。また、実施例1と同様にしてX線回折法にてその結晶性を測定したところ、 $d_{002}=0.3357\text{nm}$ 、 $Lc_{004}>1000\text{\AA}$ (100nm)であった。
- [0188] また、実施例2の負極材料(黒鉛複合体混合粉末(C))中における黒鉛複合体粉末(A)及び人造黒鉛粉末(B)の割合を、実施例1と同様にして測定したところ、黒鉛複合体粉末(A)が60重量%、人造黒鉛粉末(B)が40重量%であった。更に、黒鉛複合体粉末(A)及び人造黒鉛粉末(B)の各々の物性を測定したところ、黒鉛複合体粉末(A)は、メジアン径 $22.3\mu\text{m}$ 、アスペクト比1.8であった。また、人造黒鉛粉末(B)は、メジアン径 $7.1\mu\text{m}$ であった。
- [0189] 実施例2の負極材料について、黒鉛化工程の後における黒鉛複合体混合粉末(C)の粒子断面のうち、黒鉛複合体粉末(A)部分の偏光顕微鏡写真(倍率1500倍)を図1(a)に示す。また、図1(a)の粒子断面における黒鉛質(D)及び黒鉛質(E)の形状を表わす模式図を図1(b)に示す。但し、この写真は「異なる配向」について説明するものであり、実施例2の黒鉛複合体混合粉末(C)の粒子をこれに限定するものではない。粒子の中心側にある黒鉛質(D)に当たる部分は、同系統の色が広い領域に広がっている。一方、その外側の黒鉛質(E)に当たる部分は、様々な色の異方性単位が複数の小さな領域となっており、黒鉛質(D)とは光学的異方性組織の異方性単位のパターンが異なる。
- [0190] また、実施例2の負極材料を用いて、実施例1と同様の手順で電極を作製し、電極の活物質配向比を求めたところ、0.15であった。

更に、実施例2の負極材料を用いて、実施例1と同様の手順でリチウム二次電池を

作製し、放電容量、充放電効率、負荷特性及び充電膨張率の測定を行なった。

実施例2の負極材料の各物性の評価結果を表1〜3に示す。

[0191] [実施例3]

実施例2の負極材料の製造方法において、微細化黒鉛結晶前駆体粉末に混合する天然黒鉛(メジアン径 $17.0\mu\text{m}$ 、アスペクト比1.9、タップ密度 $1.0\text{g}/\text{cm}^3$)の量を、微細化黒鉛結晶前駆体粉末及び天然黒鉛の全重量に対して30重量%とした以外は、実施例2と同様の手順で処理を行ない、黒鉛複合体混合粉末(C)(実施例3の負極材料)を得た。

[0192] 得られた実施例3の負極材料の物性を、実施例1と同様にして測定したところ、メジアン径 $17.5\mu\text{m}$ 、タップ密度 $1.16\text{g}/\text{cm}^3$ 、BET比表面積 $2.5\text{m}^2/\text{g}$ であった。また、実施例1と同様にしてX線回折法にてその結晶性を測定したところ、 $d_{002}=0.3356\text{nm}$ 、 $Lc_{004}>1000\text{\AA}$ (100nm)であった。

[0193] また、実施例3の負極材料(黒鉛複合体混合粉末(C))中における黒鉛複合体粉末(A)及び人造黒鉛粉末(B)の割合を、実施例1と同様にして測定したところ、黒鉛複合体粉末(A)が73重量%、人造黒鉛粉末(B)が27重量%であった。更に、黒鉛複合体粉末(A)及び人造黒鉛粉末(B)の各々の物性を測定したところ、黒鉛複合体粉末(A)は、メジアン径 $19.5\mu\text{m}$ 、アスペクト比1.8であった。また、人造黒鉛粉末(B)は、メジアン径 $5.2\mu\text{m}$ であった。

[0194] また、実施例3の負極材料を用いて、実施例1と同様の手順で電極を作製し、電極の活物質配向比を求めたところ、0.10であった。

更に、実施例3の負極材料を用いて、実施例1と同様の手順でリチウム二次電池を作製し、放電容量、充放電効率、負荷特性及び充電膨張率の測定を行なった。

実施例3の負極材料の各物性の評価結果を表1〜3に示す。

[0195] [実施例4]

実施例2の負極材料の製造方法において、微細化黒鉛結晶前駆体粉末に混合する天然黒鉛としてメジアン径 $21.0\mu\text{m}$ 、アスペクト比2.4、タップ密度 $0.9\text{g}/\text{cm}^3$ のものを用い、これを微細化黒鉛結晶前駆体粉末及び天然黒鉛の全重量に対して50重量%混合した以外は、実施例2と同様の手順で処理を行ない、黒鉛複合体混合粉

末(C) (実施例4の負極材料)を得た。

[0196] 得られた実施例4の負極材料の物性を、実施例1と同様にして測定したところ、メジアン径 $22.0\mu\text{m}$ 、タップ密度 $1.10\text{g}/\text{cm}^3$ 、BET比表面積 $1.7\text{m}^2/\text{g}$ であった。また、実施例1と同様にしてX線回折法にてその結晶性を測定したところ、 $d_{002}=0.3356\text{nm}$ 、 $Lc_{004}>1000\text{\AA}$ (100nm)であった。

[0197] また、実施例4の負極材料(黒鉛複合体混合粉末(C))中における黒鉛複合体粉末(A)及び人造黒鉛粉末(B)の割合を、実施例1と同様にして測定したところ、黒鉛複合体粉末(A)が58重量%、人造黒鉛粉末(B)が42重量%であった。更に、黒鉛複合体粉末(A)及び人造黒鉛粉末(B)の各々の物性を測定したところ、黒鉛複合体粉末(A)は、メジアン径 $23.0\mu\text{m}$ 、アスペクト比2.9であった。また、人造黒鉛粉末(B)は、メジアン径 $10.2\mu\text{m}$ であった。

[0198] また、実施例4の負極材料を用いて、実施例1と同様の手順で電極を作製し、電極の活物質配向比を求めたところ、0.08であった。

更に、実施例4の負極材料を用いて、実施例1と同様の手順でリチウム二次電池を作製し、放電容量、充放電効率、負荷特性及び充電膨張率の測定を行なった。

実施例4の負極材料の各物性の評価結果を表1〜3に示す。

[0199] [実施例5]

原料ピッチとして軟化点 430°C のものを使用した以外は、実施例2と同様の手順で処理を行ない、黒鉛複合体混合粉末(C) (実施例5の負極材料)を得た。

[0200] 得られた実施例5の負極材料の物性を、実施例1と同様にして測定したところ、メジアン径 $18.0\mu\text{m}$ 、タップ密度 $1.16\text{g}/\text{cm}^3$ 、BET比表面積 $2.4\text{m}^2/\text{g}$ であった。また、実施例1と同様にしてX線回折法にてその結晶性を測定したところ、 $d_{002}=0.3357\text{nm}$ 、 $Lc_{004}>1000\text{\AA}$ (100nm)であった。

[0201] また、実施例5の負極材料(黒鉛複合体混合粉末(C))中における黒鉛複合体粉末(A)及び人造黒鉛粉末(B)の割合を、実施例1と同様にして測定したところ、黒鉛複合体粉末(A)が53重量%、人造黒鉛粉末(B)が47重量%であった。更に、黒鉛複合体粉末(A)及び人造黒鉛粉末(B)の各々の物性を測定したところ、黒鉛複合体粉末(A)は、メジアン径 $19.8\mu\text{m}$ 、アスペクト比1.4であった。また、人造黒鉛粉末(B)

B)は、メジアン径 $7.9\mu\text{m}$ であった。

[0202] また、実施例5の負極材料を用いて、実施例1と同様の手順で電極を作製し、電極の活物質配向比を求めたところ、0.10であった。

更に、実施例5の負極材料を用いて、実施例1と同様の手順でリチウム二次電池を作製し、放電容量、充放電効率、負荷特性及び充電膨張率の測定を行なった。

実施例5の負極材料の各物性の評価結果を表1～3に示す。

[0203] [実施例6]

実施例2の負極材料の製造方法において、塊状の熱処理黒鉛結晶前駆体の微粉碎処理を行わず、メジアン径が $60\mu\text{m}$ の黒鉛結晶前駆体に対して天然黒鉛を混合した以外は、実施例2と同様の手順で処理を行ない、黒鉛複合体混合粉末(C)（実施例6の負極材料）を得た。

[0204] 得られた実施例6の負極材料の物性を、実施例1と同様にして測定したところ、メジアン径 $18.0\mu\text{m}$ 、タップ密度 $1.22\text{g}/\text{cm}^3$ 、BET比表面積 $1.9\text{m}^2/\text{g}$ であった。また、実施例1と同様にしてX線回折法にてその結晶性を測定したところ、 $d_{002}=0.3357\text{nm}$ 、 $Lc_{004}>1000\text{\AA}$ (100nm)であった。

[0205] また、実施例6の負極材料(黒鉛複合体混合粉末(C))中における黒鉛複合体粉末(A)及び人造黒鉛粉末(B)の割合を、実施例1と同様にして測定したところ、黒鉛複合体粉末(A)が52重量%、人造黒鉛粉末(B)が48重量%であった。更に、黒鉛複合体粉末(A)及び人造黒鉛粉末(B)の各々の物性を測定したところ、黒鉛複合体粉末(A)は、メジアン径 $19.3\mu\text{m}$ 、アスペクト比2.1であった。また、人造黒鉛粉末(B)は、メジアン径 $7.0\mu\text{m}$ であった。

[0206] また、実施例6の負極材料を用いて、実施例1と同様の手順で電極を作製し、電極の活物質配向比を求めたところ、0.09であった。

更に、実施例6の負極材料を用いて、実施例1と同様の手順でリチウム二次電池を作製し、放電容量、充放電効率、負荷特性及び充電膨張率の測定を行なった。

実施例6の負極材料の各物性の評価結果を表1～3に示す。

[0207] [実施例7]

実施例7は、製造方法2により、製造を行なった。

実施例1で用いた天然黒鉛(メジアン径 $17.0\mu\text{m}$ 、アスペクト比1.9、タップ密度 $1.0\text{g}/\text{cm}^3$)粉末23重量%と石油系重質油77重量%とを混合し、 1000°C で焼成した粉末を黒鉛坩堝に入れ、直接通電炉を用いて 3000°C で5時間かけて黒鉛化し、黒鉛複合体粉末(A)を得た。得られた黒鉛複合体粉末(A)の物性を測定したところ、メジアン径 $18.5\mu\text{m}$ 、アスペクト比2.3、タップ密度 $1.1\text{g}/\text{cm}^3$ であった。

[0208] さらに、実施例1と同様のキノリン不溶分が0.05重量%以下のコールタールピッチを、反応炉にて 460°C で10時間熱処理し、溶融性のある塊状の熱処理黒鉛結晶前駆体(バルクメソフェーズ)を得た。得られた塊状の熱処理黒鉛結晶前駆体を、中間粉碎機(セイシン企業社製オリエントミル)を用いて粉碎し、更に微粉碎機(マツボー社製ターボミル)を用いて微粉碎した。メジアン径 $17.0\mu\text{m}$ の微細化した黒鉛結晶前駆体粉末を得た。

[0209] この黒鉛結晶前駆体粉末を金属製の容器に詰め、箱形の電気炉で窒素ガス流通下、更に 540°C で2時間再熱処理した。再熱処理中に、微細化した黒鉛結晶前駆体粉末は溶融し固化した黒鉛結晶前駆体(バルクメソフェーズ)の塊となった。

この固化した黒鉛結晶前駆体の塊を粗碎機(吉田製作所製ロールジョークラッシャー)で再粉碎、更に微粉碎機(マツボー社製ターボミル)を用いて微粉碎した後、風力式分級機(セイシン企業社製OMC-100)を用いて分級し、メジアン径 $15.3\mu\text{m}$ の粉末を得た。

[0210] 得られた粉末を容器に入れ、電気炉にて窒素雰囲気下、 1000°C で1時間焼成した。

更に、焼成した粉末を黒鉛坩堝に移し替え、直接通電炉を用いて 3000°C で5時間かけて黒鉛化し、人造黒鉛粉末(B)を得た。得られた人造黒鉛粉末(B)の物性を測定したところ、メジアン径 $15.5\mu\text{m}$ であった。

[0211] 以上の手順で得られた黒鉛複合体粉末(A)50重量%と人造黒鉛粉末(B)50重量%とを混合して、黒鉛複合体混合粉末(C)(実施例7の負極材料)を得た。

[0212] 得られた実施例7の負極材料の物性を、実施例1と同様にして測定したところ、メジアン径 $15.0\mu\text{m}$ 、タップ密度 $1.15\text{g}/\text{cm}^3$ 、BET比表面積 $1.4\text{m}^2/\text{g}$ であった。また、実施例1と同様にしてX線回折法にてその結晶性を測定したところ、 $d_{002}=0.33$

56nm、 $Lc_{004} > 1000 \text{ \AA}$ (100nm)であった。

[0213] また、実施例7の負極材料を用いて、実施例1と同様の手順で電極を作製し、電極の活物質配向比を求めたところ、0.07であった。

更に、実施例7の負極材料を用いて、実施例1と同様の手順でリチウム二次電池を作製し、放電容量、充放電効率、負荷特性及び充電膨張率の測定を行なった。

実施例7の負極材料の各物性の評価結果を表1～3に示す。

[0214] [実施例8]

実施例1と同様に作製した黒鉛複合体混合粉末(C)に、天然黒鉛粉末(G) (メジアン径 $18.2 \mu\text{m}$ 、アスペクト比10.1、タップ密度 $0.41\text{g}/\text{cm}^3$)を50重量%混合した黒鉛複合体混合粉末(F)を、実施例8の負極材料として用いた。

[0215] [実施例9]

実施例1と同様に作製した黒鉛複合体混合粉末(C)に、天然黒鉛粉末(G) (メジアン径 $18.2 \mu\text{m}$ 、アスペクト比10.1、タップ密度 $0.41\text{g}/\text{cm}^3$)を30重量%混合した黒鉛複合体混合粉末(F)を、実施例9の負極材料として用いた。

[0216] [実施例10]

実施例1と同様に作製した黒鉛複合体混合粉末(C)に、天然黒鉛粉末(G) (メジアン径 $23.0 \mu\text{m}$ 、アスペクト比2.3、タップ密度 $0.98\text{g}/\text{cm}^3$)を50重量%混合した黒鉛複合体混合粉末(F)を、実施例10の負極材料とした。

[0217] 実施例8、9、10の負極材料の物性を実施例1と同様にして測定した。実施例8、9、10の負極材料の評価結果を表1～3に示す。なお、これらの実施例の負極材料の黒鉛質(D)、黒鉛複合体粉末(A)、人造黒鉛粉末(B)、黒鉛複合体混合粉末(C)は、いずれも実施例1と同一物性である。

[0218] [比較例1]

比較例1は、実施例7と同様の方法であるが、黒鉛質(D)を黒鉛質(E)で被覆せずに用いた。

実施例1で用いた天然黒鉛(メジアン径 $17.0 \mu\text{m}$ 、アスペクト比1.9、タップ密度 $1.0\text{g}/\text{cm}^3$)粉末を黒鉛坩堝に入れ、直接通電炉を用いて 3000°C で5時間かけて黒鉛化し、天然黒鉛由来の黒鉛粉末(A')を得た。これは、黒鉛質(E)に被覆されて

いない黒鉛質(D)の粉末に相当する。得られた黒鉛粉末(A')のメジアン径は16.8 μm であった。

[0219] さらに、以下の手順で人造黒鉛粉末(B)を得た。

実施例1と同様のキノリン不溶分が0.05重量%以下のコールタールピッチを、反応炉にて460°Cで10時間熱処理し、熔融性のある塊状の熱処理黒鉛結晶前駆体(バルクメソフェーズ)を得た。得られた塊状の熱処理黒鉛結晶前駆体を、中間粉碎機(セイシン企業社製オリエントミル)を用いて粉碎し、更に微粉碎機(マツボー社製ターボミル)を用いて微粉碎した。メジアン径17 μm の微細化した黒鉛結晶前駆体粉末を得た。この黒鉛結晶前駆体粉末を金属製の容器に詰め、箱形の電気炉で窒素ガス流通下、更に540°Cで2時間再熱処理した。再熱処理中に、微細化した黒鉛結晶前駆体粉末は熔融し固化した黒鉛結晶前駆体(バルクメソフェーズ)の塊となった。この固化した黒鉛結晶前駆体の塊を粗砕機(吉田製作所製ロールジョークラッシャー)で再粉碎、更に微粉碎機(マツボー社製ターボミル)を用いて微粉碎した後、風力式分級機(セイシン企業社製OMC-100)を用いて分級し、メジアン径13.5 μm の粉末を得た。得られた粉末を容器に入れ、電気炉にて窒素雰囲気下、1000°Cで1時間焼成した。焼成後は粉末のままの形態であり、熔融、融着は殆ど見られなかった。更に、焼成した粉末を黒鉛坩堝に移し替え、直接通電炉を用いて3000°Cで5時間かけて黒鉛化し、人造黒鉛粉末(B)を得た。この粉末のメジアン径は12.0 μm であった。

[0220] 以上の手順で得られた黒鉛粉末(A')50重量%と人造黒鉛粉末(B)50重量%とを混合して、黒鉛複合体混合粉末(C)(比較例1の負極材料)を得た。

[0221] 得られた比較例1の負極材料の物性を実施例1と同様にして測定したところ、メジアン径16.0 μm 、タップ密度1.20g/cm³、BET比表面積2.1m²/gであった。また、実施例1と同様にしてX線回折法にてその結晶性を測定したところ、 $d_{002} = 0.3357$ nm、 $Lc_{004} > 1000 \text{ \AA}$ (100nm)であった。

[0222] また、比較例1の負極材料を用いて、実施例1と同様の手順で電極を作製し、電極の活物質配向比を求めたところ、0.06であった。

更に、比較例1の負極材料を用いて、実施例1と同様の手順でリチウム二次電池を

作製し、放電容量、充放電効率、負荷特性及び充電膨張の測定を行なった。

比較例1の負極材料の各物性の評価結果を表1〜3に示す。

[0223] [比較例2]

実施例2の負極材料の製造手順において、黒鉛結晶前駆体に混合する天然黒鉛として、メジアン $20.0\mu\text{m}$ 、アスペクト比10.5、タップ密度 $0.4\text{g}/\text{cm}^3$ のものをを用いた以外は、実施例2と同様の手順により、黒鉛複合体混合粉末(C) (比較例2の負極材料)を得た。

[0224] 得られた比較例2の負極材料の物性を実施例1と同様にして測定したところ、メジアン径 $20.3\mu\text{m}$ 、タップ密度 $0.62\text{g}/\text{cm}^3$ 、BET比表面積 $2.1\text{m}^2/\text{g}$ であった。また、実施例1と同様にしてX線回折法にて結晶性を測定したところ、 $d_{002}=0.3356\text{nm}$ 、 $Lc_{004}>1000\text{\AA}$ (100nm)であった。

[0225] また、比較例2の負極材料(黒鉛複合体混合粉末(C))中における黒鉛複合体粉末(A)及び人造黒鉛粉末(B)の割合を、実施例1と同様にして測定したところ、黒鉛複合体粉末(A)が54重量%、人造黒鉛粉末(B)が46重量%であった。更に、黒鉛複合体粉末(A)及び人造黒鉛粉末(B)の各々の物性を測定したところ、黒鉛複合体粉末(A)は、メジアン径 $19.0\mu\text{m}$ 、アスペクト比13.2であった。また、人造黒鉛粉末(B)は、メジアン径 $7.5\mu\text{m}$ であった。

[0226] また、比較例2の負極材料を用いて、実施例1と同様の手順で電極を作製し、活物質配向比を求めたところ、0.04であった。

更に、比較例2の負極材料を用いて、実施例1と同様の手順でリチウム二次電池を作製し、放電容量、充放電効率、負荷特性及び充電膨張の測定を行なった。

比較例2の負極材料の各物性の評価結果を表1〜3に示す。

[0227] [比較例3]

実施例2の負極材料の製造手順において、黒鉛結晶前駆体に混合する天然黒鉛として、メジアン $24.0\mu\text{m}$ 、アスペクト比25.1、タップ密度 $0.3\text{g}/\text{cm}^3$ のものをを用いた以外は、実施例2と同様の手順により、黒鉛複合体混合粉末(C) (比較例2の負極材料)を得た。

[0228] 得られた比較例3の負極材料の物性を実施例1と同様にして測定したところ、メジアン

ン径23.1 μm 、タップ密度0.51g/cm³、BET比表面積1.7m²/gであった。また、実施例1と同様にしてX線回折法にて結晶性を測定したところ、 $d_{002} = 0.3356\text{nm}$ 、 $Lc_{004} > 1000\text{\AA}$ (100nm)であった。

[0229] また、比較例3の負極材料(黒鉛複合体混合粉末(C))中における黒鉛複合体粉末(A)及び人造黒鉛粉末(B)の割合を、実施例1と同様にして測定したところ、黒鉛複合体粉末(A)が57重量%、人造黒鉛粉末(B)が43重量%であった。更に、黒鉛複合体粉末(A)及び人造黒鉛粉末(B)の各々の物性を測定したところ、黒鉛複合体粉末(A)は、メジアン径25.2 μm 、アスペクト比22.3であった。また、人造黒鉛粉末(B)は、メジアン径7.8 μm であった。

[0230] また、比較例3の負極材料を用いて、実施例1と同様の手順にて電極を作製し、活物質配向比を求めたところ、0.03であった。

更に、比較例3の負極材料を用いて、実施例1と同様の手順でリチウム二次電池を作製し、放電容量、充放電効率、負荷特性及び充電膨張の測定を行なった。

比較例3の負極材料の各物性の評価結果を表1〜3に示す。

[0231] [比較例4]

実施例1で用いた天然黒鉛(メジアン径17.0 μm 、アスペクト比1.9、タップ密度1.0g/cm³)粉末に、実施例1で用いたものと同様の黒鉛結晶前駆体粉末を、微細化黒鉛結晶前駆体粉末及び天然黒鉛の全重量に対して50重量%混合し、黒鉛質(D)と黒鉛結晶前駆体との混合粉末を得た。なお、アスペクト比の値は前記記載の手法にて測定した値を得た。実施例1と同様の方法で、この粉末に熱処理A、粉碎、焼成、黒鉛化を行ない、比較例4の負極材料を得た。

[0232] [比較例5]

比較例4で得られた黒鉛質(D)と黒鉛結晶前駆体との混合粉末に、更に、市販のメタノール溶媒で50重量%に希釈されたフェノール樹脂溶液を、前記混合粉末の全重量に対して5重量%混合した。実施例1と同様の方法で、この粉末に熱処理A、粉碎、焼成、黒鉛化を行ない、比較例5の負極材料を得た。

[0233] 得られた比較例4, 5の負極材料の物性を実施例1と同様にして測定した。

比較例4, 5の負極材料の各物性の評価結果を表1〜3に示す。なお、比較例4, 5

では人造黒鉛粉末(B)に相当する成分を使用しておらず、黒鉛複合体粉末(A)をそのまま負極材料として扱っている。よって、比較例4, 5の黒鉛複合体粉末(A)のタップ密度、粒径、比表面積の値は、負極材料のタップ密度、粒径、比表面積の値と同じとなる(表1では(※)で記し、値は省略した。)

[0234] [表1]

表 1

	黒鉛質 (D)			黒鉛複合体粉末(A) (黒鉛質(D)+(E))				人造黒鉛粉末(B)	
	アスペクト比	タップ密度 (g/cm ³)	粒径 (μ m)	アスペクト比	タップ密度 (g/cm ³)	粒径 (μ m)	比表面積 (m ² /g)	粒径 (μ m)	比表面積 (m ² /g)
実施例 1	1.9	1.0	17.0	1.2	—	19.5	—	8.5	—
実施例 2	1.9	1.0	17.0	1.8	—	22.3	—	7.1	—
実施例 3	1.9	1.0	17.0	1.8	—	19.5	—	5.2	—
実施例 4	2.4	0.90	21.0	2.9	—	23.0	—	10.2	—
実施例 5	1.9	1.0	17.0	1.4	—	19.8	—	7.9	—
実施例 6	1.9	1.0	17.0	2.1	—	19.3	—	7.0	—
実施例 7	1.9	1.0	17.0	2.3	1.1	18.5	2.8	15.5	0.7
実施例 8	1.9	1.0	17.0	1.2	—	19.5	—	8.5	—
実施例 9	1.9	1.0	17.0	1.2	—	19.5	—	8.5	—
実施例 10	1.9	1.0	17.0	1.2	—	19.5	—	8.5	—
比較例 1	1.9	1.0	17.0	—	1.2	16.8	2.3	12.0	0.6
比較例 2	10.5	0.40	20.0	13.2	—	19.0	—	7.5	—
比較例 3	25.1	0.30	24.0	22.3	—	25.2	—	7.8	—
比較例 4	1.9	1.0	17.0	—	(※)			—	—
比較例 5	1.9	1.0	17.0	—	(※)			—	—

[0235] [表2]

表 2

	黒鉛複合体混合粉末(C) (黒鉛複合体粉末(A)+人造黒鉛粉末(B))				
	タップ密度 (g/cm ³)	比表面積 (m ² /g)	粒径 (μm)	d ₅₀ (nm)	Lc _{0.4} (nm)
実施例 1	1.20	2.3	17.5	0.3357	100≦
実施例 2	1.20	1.8	20.0	0.3357	100≦
実施例 3	1.16	2.5	17.5	0.3356	100≦
実施例 4	1.10	1.7	22.0	0.3356	100≦
実施例 5	1.16	2.4	18.0	0.3357	100≦
実施例 6	1.22	1.9	18.0	0.3357	100≦
実施例 7	1.15	1.4	15.0	0.3356	100≦
実施例 8	1.20	2.3	17.5	0.3357	100≦
実施例 9	1.20	2.3	17.5	0.3357	100≦
実施例 10	1.20	2.3	17.5	0.3357	100≦
比較例 1	1.20	2.1	16.0	0.3357	100≦
比較例 2	0.62	2.1	20.3	0.3356	100≦
比較例 3	0.51	1.7	23.1	0.3356	100≦
比較例 4	1.19	2.3	16.3	0.3357	100≦
比較例 5	1.20	1.5	16.0	0.3357	100≦

[0236] [表3]

表 3

	黒鉛複合体混合粉末(C) (黒鉛複合体粉末(A)+人造黒鉛粉末(B)) (実施例 8～10 は黒鉛複合体混合粉末(F) (黒鉛複合体混合粉末(C)+天然黒鉛粉末(G)))					
	電池容量 (mAh/h)	配向比	充放電効率 (%)	負荷特性 (%)	充電膨張率 (%)	複合化の有無
実施例 1	350	0.17	91.1	87	23	○
実施例 2	354	0.15	91.1	87	24	○
実施例 3	352	0.10	91.0	85	24	○
実施例 4	352	0.08	91.5	86	25	○
実施例 5	351	0.10	91.6	86	24	○
実施例 6	351	0.09	92.1	86	25	○
実施例 7	352	0.07	92.0	87	25	混合
実施例 8	349	0.08	91.7	83	24	○
実施例 9	348	0.09	92.0	84	24	○
実施例 10	351	0.10	90.8	84	25	○
比較例 1	347	0.06	90.3	86	30	混合
比較例 2	349	0.04	90.5	79	35	○
比較例 3	348	0.03	90.1	74	38	○
比較例 4	344	0.05	90.2	83	37	○
比較例 5	345	0.05	89.4	85	38	○

[0237] なお、上記表1～3の「複合化の有無」の欄では、黒鉛複合体粉末(A)と人造黒鉛

粉末(B)を同時に製造しているものを○、別個に製造して混合したものを「混合」という表記で示している。

[0238] 表1〜3の結果をみると、比較例1の負極材料は、黒鉛質(E)によって被覆又は結着されていない黒鉛質(D)と人造黒鉛粉末(B)から構成されているが、複合化されていないため電極配向比が低い。その結果、電極の充電膨張率が極めて高くなってしまっている。

[0239] 比較例2、3の負極材料では、黒鉛質(D)のアスペクト比が本発明の規定値を上回っているため、得られる負極材料は、電極配向比が本発明の規定範囲を大きく下回っており、その結果、いずれの電極の充電膨張率も極めて高くなってしまっている。また、充放電効率が低く、負荷特性も低い。

[0240] 比較例4、5の負極材料では、本発明の人造黒鉛粉末(B)に相当する粒子が存在しない。その結果、十分な電池容量が得られておらず、また、電極の充電膨張率も高くなってしまっている。

[0241] これらに対して、実施例1〜7の負極材料では、タップ密度、結晶性、及び電極配向性の全てが本発明の規定範囲を満たしている。そして、これらの負極材料を用いて作製した電池は高い放電容量を示しており、且つ、電極の充電膨張率も低く抑えられている。

[0242] 以上、本発明を特定の態様を用いて詳細に説明したが、本発明の意図と範囲を離れることなく様々な変更が可能であることは当業者に明らかである。

なお、本出願は、2004年2月12日付で出願された日本特許出願(特願2004-035207号明細書)に基づいており、その全体が引用により援用される。

産業上の利用可能性

[0243] 本発明のリチウム二次電池用負極材料によれば、高い電極密度(例えば $1.6\text{g}/\text{cm}^3$ 以上)で使用した場合に、放電容量が大きく、充放電効率が高く、負荷特性に優れ、且つ、充電時の電極膨張が小さい、優れたリチウム二次電池を実現することができるため、リチウム二次電池が用いられる電子機器等の各種の分野において好適に利用できる。

[0244] また、本発明のリチウム二次電池用負極材料の製造方法によれば、上記リチウム二

次電池用負極材料を効率よく安定して製造することができるため、リチウム二次電池の工業生産分野においてその価値は大きい。

請求の範囲

- [1] アスペクト比が1.2以上4.0以下である黒鉛質(D)及び前記黒鉛質(D)とは配向性の異なる黒鉛質(E)が複合化した黒鉛複合体粉末(A)と、人造黒鉛粉末(B)とからなる黒鉛複合体混合粉末(C)を備えることを特徴とする、リチウム二次電池用負極材料。
- [2] 黒鉛質(D)が天然黒鉛であることを特徴とする、請求項1記載のリチウム二次電池用負極材料。
- [3] 黒鉛複合体混合粉末(C)のタップ密度が $0.8\text{g}/\text{cm}^3$ 以上であり、BET比表面積が $1\text{m}^2/\text{g}$ 以上、 $5\text{m}^2/\text{g}$ 以下であり、X線回折による(002)面の面間隔 d_{002} が 0.3360nm 以下であることを特徴とする、請求項1又は請求項2に記載のリチウム二次電池用負極材料。
- [4] 黒鉛複合体粉末(A)のアスペクト比が1.1以上、4.0以下であることを特徴とする、請求項1〜3の何れか一項に記載のリチウム二次電池用負極材料。
- [5] 黒鉛複合体粉末(A)のタップ密度が $0.80\text{g}/\text{cm}^3$ 以上、 $1.35\text{g}/\text{cm}^3$ 以下であり、BET比表面積が $0.8\text{m}^2/\text{g}$ 以上、 $5.5\text{m}^2/\text{g}$ 以下であり、体積基準平均粒径が $6\mu\text{m}$ 以上、 $80\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする、請求項1〜4の何れか一項に記載のリチウム二次電池用負極材料。
- [6] 人造黒鉛粉末(B)のBET比表面積が $0.3\text{m}^2/\text{g}$ 以上、 $3\text{m}^2/\text{g}$ 以下であり、体積基準平均粒径が $3\mu\text{m}$ 以上、 $30\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする、請求項1〜5の何れか一項に記載のリチウム二次電池用負極材料。
- [7] 黒鉛複合体粉末(A)に対する黒鉛質(D)の割合が30重量%以上、97重量%以下であることを特徴とする、請求項1〜6の何れか一項に記載のリチウム二次電池用負極材料。
- [8] 黒鉛複合体混合粉末(C)に対する黒鉛複合体粉末(A)の割合が35重量%以上、

98重量%以下である

ことを特徴とする、請求項1〜7の何れか一項に記載のリチウム二次電池用負極材料。

- [9] 黒鉛質(E)と人造黒鉛粉末(B)とが同一の原料からなる

ことを特徴とする、請求項1〜8の何れか一項に記載のリチウム二次電池用負極材料。

- [10] 天然黒鉛粉末(G)を更に備えると共に、黒鉛複合体混合粉末(C)及び天然黒鉛粉末(G)の総量に対する黒鉛複合体混合粉末(C)の割合が20重量%以上、90重量%以下である

ことを特徴とする、請求項1〜9の何れか一項に記載のリチウム二次電池用負極材料。

- [11] 該負極材料を活物質として電極密度 $1.63 \pm 0.05 \text{g/cm}^3$ で形成した電極の活物質配向比が0.07以上である

ことを特徴とする、請求項1〜10の何れか一項に記載のリチウム二次電池用負極材料。

- [12] 該負極材料を用いて作製したリチウム二次電池の放電容量が 345mAh/g 以上である

ことを特徴とする、請求項1〜11の何れか一項に記載のリチウム二次電池用負極材料。

- [13] キノリン不溶分が3重量%以下であるピッチ原料を熱処理して得られた黒鉛結晶前駆体の粉碎物と、アスペクト比が1.2以上、4.0以下であり、タップ密度が 0.7g/cm^3 以上、 1.35g/cm^3 以下である黒鉛質(D)とを混合し、熱処理Aをした後、粉碎し、熱処理Bをする

ことを特徴とする、リチウム二次電池用負極材料の製造方法。

- [14] キノリン不溶分が3重量%以下であるピッチ原料と、アスペクト比が1.2以上、4.0以下であり、タップ密度が 0.7g/cm^3 以上、 1.35g/cm^3 以下である黒鉛質(D)とから黒鉛複合体粉末(A)を作製する一方で、ピッチ原料から人造黒鉛粉末(B)を作製し、得られた黒鉛複合体粉末(A)と人造黒鉛粉末(B)とを混合する

ことを特徴とする、リチウム二次電池用負極材料の製造方法。

- [15] 集電体と、該集電体上に形成された活物質層とを備えると共に、
該活物質層が、請求項1〜12の何れか一項に記載のリチウム二次電池用負極材料を含有する

ことを特徴とする、リチウム二次電池用負極。

- [16] 集電体と、該集電体上に形成された活物質層とを備えると共に、
該活物質層が、請求項13又は請求項14に記載の製造方法によって製造されたリチウム二次電池用負極材料を含有する

ことを特徴とする、リチウム二次電池用負極。

- [17] リチウムイオンを吸蔵・放出可能な正極及び負極と、電解質とを備えると共に、
該負極が、請求項15又は請求項16に記載のリチウム二次電池用負極である
ことを特徴とする、リチウム二次電池。

[図1]

図 1 (a)

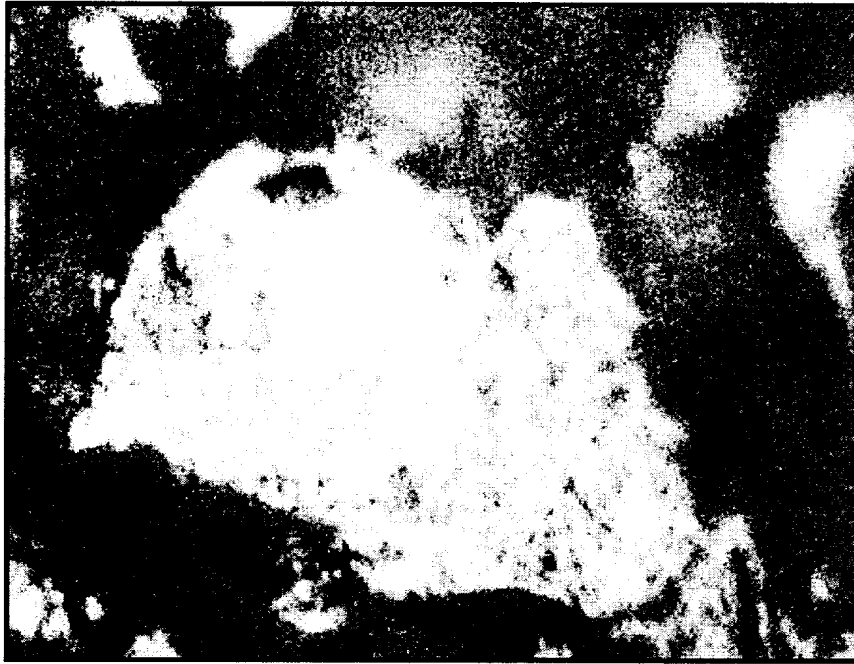
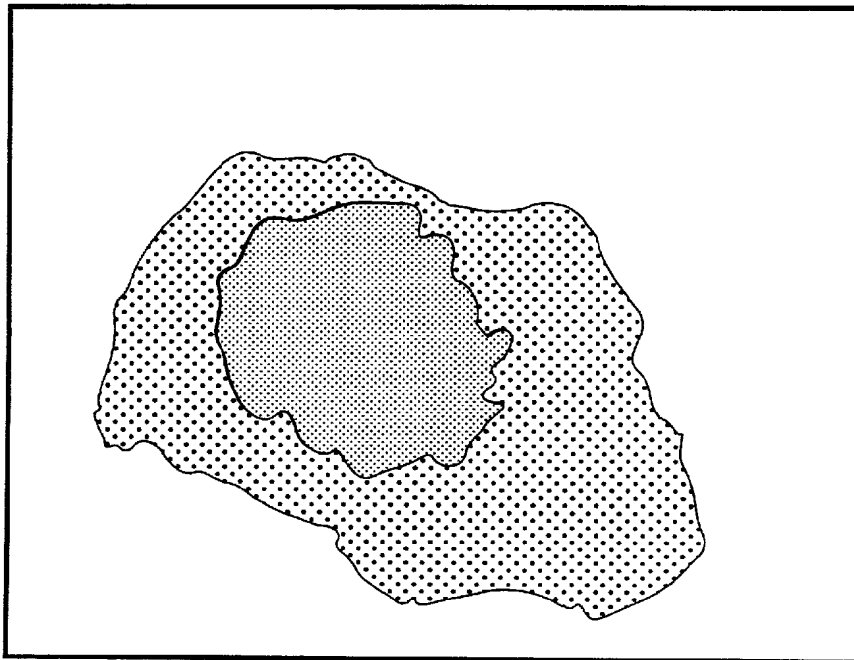


図 1 (b)



・・・黒鉛質 (D)



・・・黒鉛質 (E)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/001775

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ H01M4/58, C01B31/04, H01M4/02, H01M10/40

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ H01M4/36-4/62, C01B31/04, H01M4/00-4/04, H01M10/40

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2002-175810 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 21 June, 2002 (21.06.02), Full text (Family: none)	1-17
Y	JP 2003-176115 A (Adokemuko Kabushiki Kaisha), 24 June, 2003 (24.06.03), Full text (Family: none)	1-17
Y	WO 00/22687 A1 (Showa Denko Kabushiki Kaisha), 20 April, 2000 (20.04.00), Full text & EP 1122803 A1 & CN 1320284 A	1-17

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
13 May, 2005 (13.05.05)

Date of mailing of the international search report
31 May, 2005 (31.05.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/001775

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2003-128405 A (Kabushiki Kaisha SEC), 08 May, 2003 (08.05.03), Full text (Family: none)	1-17
Y	JP 2001-089118 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 03 April, 2001 (03.04.01), Full text (Family: none)	1-17
P,A	JP 2004-127913 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 22 April, 2004 (22.04.04), & US 2004/23115 A1	1-17
P,A	JP 2004-063321 A (JFE Chemical Kabushiki Kaisha), 26 February, 2004 (26.02.04), (Family: none)	1-17
A	JP 2003-173774 A (Nippon Carbon Co., Ltd.), 20 June, 2003 (20.06.03), (Family: none)	1-17
A	JP 09-147862 A (Hitachi Maxell, Ltd.), 06 June, 1997 (06.06.97), (Family: none)	1-17

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl.⁷ H01M4/58, C01B31/04, H01M4/02, H01M10/40

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl.⁷ H01M4/36-4/62, C01B31/04, H01M4/00-4/04, H01M10/40

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P 2 0 0 2 - 1 7 5 8 1 0 A (三菱化学株式会社), 2002. 06. 21, 全文 (ファミリーなし)	1-17
Y	J P 2 0 0 3 - 1 7 6 1 1 5 A (アドケムコ株式会社), 2003. 06. 24, 全文 (ファミリーなし)	1-17
Y	W O 0 0 / 2 2 6 8 7 A 1 (昭和電工株式会社), 2000. 04. 20, 全文 & E P 1 1 2 2 8 0 3 A 1 & C N 1 3 2 0 2 8 4 A	1-17

☒ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

13. 05. 2005

国際調査報告の発送日

31. 5. 2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

天野 斉

4 X

9 1 5 1

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P 2003-128405 A (株式会社エスイーシー), 2003.05.08, 全文 (ファミリーなし)	1-17
Y	J P 2001-089118 A (日立化成工業株式会社), 2001.04.03, 全文 (ファミリーなし)	1-17
PA	J P 2004-127913 A (松下電器産業株式会社), 2004.04.22 & US 2004/23115 A1	1-17
PA	J P 2004-063321 A (JFEケミカル株式会社), 2004.02.26 (ファミリーなし)	1-17
A	J P 2003-173774 A (日本カーボン株式会社), 2003.06.20 (ファミリーなし)	1-17
A	J P 09-147862 A (日立マクセル株式会社), 1997.06.06 (ファミリーなし)	1-17